

SÉRIE A, N° 2404

N° D'ORDRE : 3276

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

WILLIAM FREUNDLICH

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU TITANE PAR FUSION
RÉDUCTRICE DE L'ILMÉNITE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

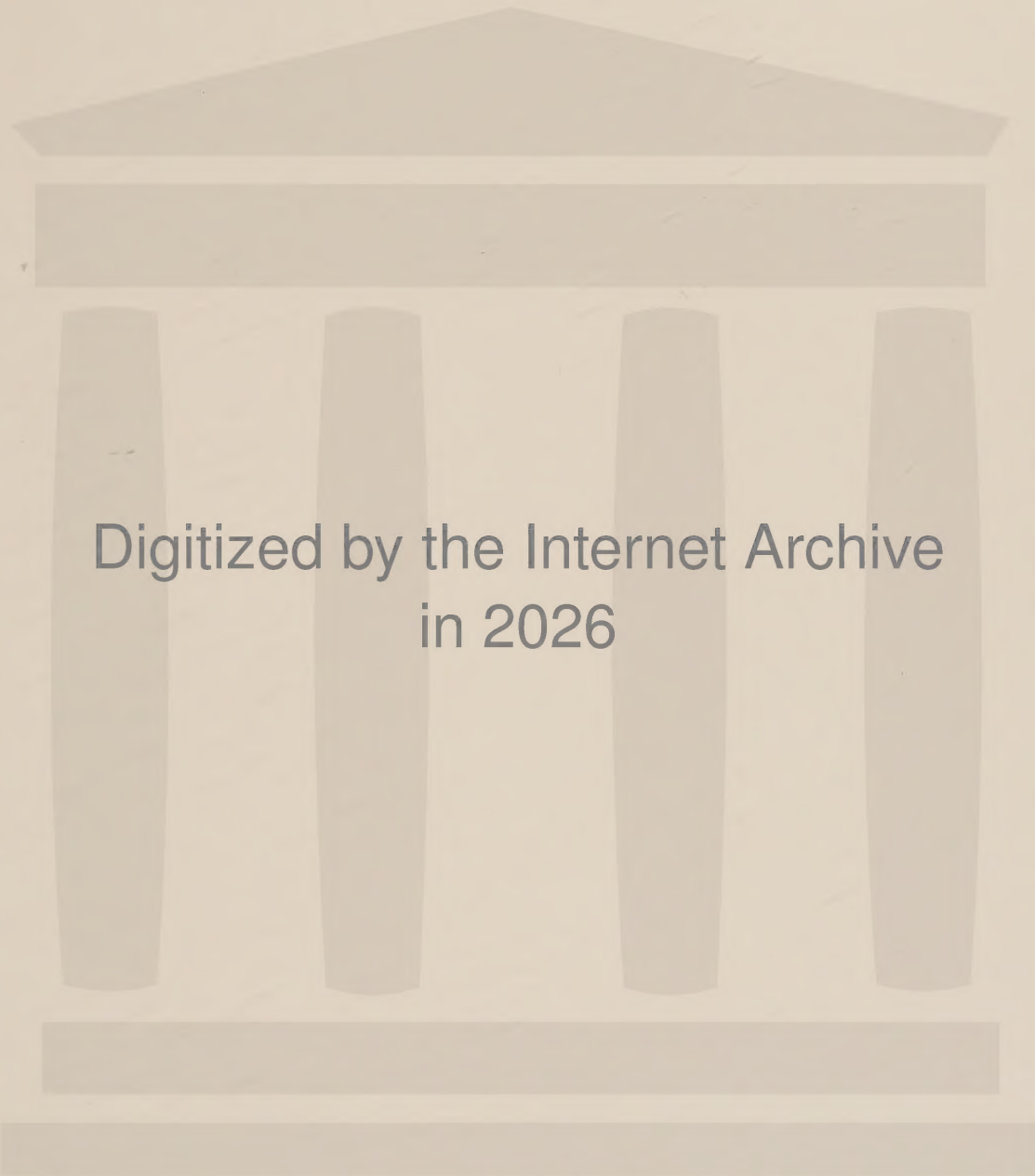
Soutenues le 26 juin 1951 devant la Commission d'Examen :

MM. HACKSPILL,	<i>Président.</i>
RIBAUD,	} <i>Examineurs.</i>
CHAUDRON,	
CHRÉTIEN,	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1952



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550412_0029

THÈSES

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Nom du Candidat : **FREUNDLICH**

Prénom : **WILLIAM**

WILLIAM FREUNDLICH

Date de la soutenance : 26 JUIN 1951

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU TITANE PAR FUSION
RÉDUCTRICE DE L'ILMÉNITE.
Numéro d'ordre : SÉRIE A 2404 — N° 3276
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

1

FREUNDLICH (William). —
Recherches sur l'extraction du titane
par fusion réductrice de l'ilménite.
— Chartres, Impr. Durand, 1952,
in-4°, 36 pages.

(Doct. ès sciences physiques de
l'Université de Paris, 1951, Sér. A
2404, N° 3276).

2

FREUNDLICH (William). —
Recherches sur l'extraction du titane
par fusion réductrice de l'ilménite.
— Chartres, Impr. Durand, 1952,
in-4°, 36 pages.

(Doct. ès sciences physiques de
l'Université de Paris, 1951, Sér. A
2404, N° 3276).

3

FREUNDLICH (William). —
Recherches sur l'extraction du titane
par fusion réductrice de l'ilménite.
— Chartres, Impr. Durand, 1952,
in-4°, 36 pages.

(Doct. ès sciences physiques de
l'Université de Paris, 1951, Sér. A
2404, N° 3276).

4

FREUNDLICH (William). —
Recherches sur l'extraction du titane
par fusion réductrice de l'ilménite.
— Chartres, Impr. Durand, 1952,
in-4°, 36 pages.

(Doct. ès sciences physiques de
l'Université de Paris, 1951, Sér. A
2404, N° 3276).

FREUNDLICH

Nom du Candidat :

WILLIAM

Prénom :

Date de la soutenance : 26 Juin 1951

Numéro d'ordre : SÉRIE A 2404 — N° 3276

1

FREUNDLICH (William). —
Recherches sur l'extraction du titane
par fusion réductrice de l'ilménite.
— Chartres, Impr. Durand, 1952.
in-4°, 36 pages.
(Doc. és sciences physiques de
l'Université de Paris, 1951, Sér. A
2404, N° 3276).

2

FREUNDLICH (William). —
Recherches sur l'extraction du titane
par fusion réductrice de l'ilménite.
— Chartres, Impr. Durand, 1952.
in-4°, 36 pages.
(Doc. és sciences physiques de
l'Université de Paris, 1951, Sér. A
2404, N° 3276).

3

FREUNDLICH (William). —
Recherches sur l'extraction du titane
par fusion réductrice de l'ilménite.
— Chartres, Impr. Durand, 1952.
in-4°, 36 pages.
(Doc. és sciences physiques de
l'Université de Paris, 1951, Sér. A
2404, N° 3276).

4

FREUNDLICH (William). —
Recherches sur l'extraction du titane
par fusion réductrice de l'ilménite.
— Chartres, Impr. Durand, 1952.
in-4°, 36 pages.
(Doc. és sciences physiques de
l'Université de Paris, 1951, Sér. A
2404, N° 3276).

SÉRIE A, N° 2404

N° D'ORDRE : 3276

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

WILLIAM FREUNDLICH

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU TITANE PAR FUSION
RÉDUCTRICE DE L'ILMÉNITE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 juin 1951 devant la Commission d'Examen :

MM. HACKSPILL,	<i>Président.</i>
RIBAUD,	} <i>Examineurs.</i>
CHAUDRON,	
CHRÉTIEN,	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1952

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. M. A. CHÂTELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FAVARD.	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
A. DENJOY.	T Théorie des fonctions.	COULOMB.	T Physique du globe.
L. LUTAUD.	T Géographie physique et géologie dynamique.	Mlle COUSIN.	T Biologie animale (P.C.B.).
E. DARMOIS.	T Enseignement de physique.	CHRÉTIEN.	Chimie (P.C.B.).
Robert LÉVY.	T Physiologie comparée.	P. DRACH.	Zoologie.
Henri VILLAT.	T Mécanique des fluides et applications.	KASTLER.	Physique.
M ^{me} RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.	CHATELET.	T Arithmétique et théorie des nombres.
FOCH.	T Mécanique physique et expérimentale.	EPHRUSSI.	T Génétique.
PAUTHENIER.	T Électrotechnique générale.	WURMSER.	T Biologie physico-chimique.
DE BROGLIE.	T Théories physiques.	BAUER.	T Chimie-Physique.
JOB.	T Chimie générale.	RIVIÈRE.	Géologie (P. C. B.).
PRENANT.	T Anatomie et Histologie comparées.	GAUTHERET.	Biologie végétale (P.C.B.).
COMBES.	T Physiologie végétale.	LUCAS.	Physique.
GARNIER.	T Géométrie supérieure.	A. THOMAS.	Evolution des êtres organisés.
PÉRÈS.	T Mécanique rationnelle.	ARNLUF.	Optique appliquée.
HACKSPILL.	T Chimie minérale.	MAX MORAND.	Physique.
LAUGIER.	T Physiologie générale.	SOLEILLET.	Physique.
TOUSSAINT.	T Technique aéronautique.	FORTIER.	T Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE.	T Physique (P. C. B.).	DANJON.	T Astronomie.
G. RIBAUD.	T Hautes températures.	FROMAGEOT.	T Chimie biologique.
CHAZY.	T Mécanique analytique et mécanique céleste.	LAPORTE.	T Physique générale et radio-activité.
CROZE.	T Physique théorique et physique céleste.	JANET.	Mathématiques générales.
DUPONT.	T Théories chimiques.	PETIT.	T Biologie maritime.
VALIRON.	T Calcul différentiel et calcul intégral.	QUENEY.	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ.	T Géologie structurale et Géologie appliquée.	GALLIEN.	Biologie animale (P.C.B.).
VAVON.	T Analyse et mesures chimiques.	EICHORN.	Biologie végétale (P.C.B.).
G. DARMOIS.	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DE CUGNAC.	Biologie végétale (P.C.B.).
Jacques BOURCART.	T Géographie physique et Géologie dynamique.	LAVAL.	Physique (P.C.B.).
AUBEL.	Chimie biologique.	Mlle CAUCHOIS.	Chimie-Physique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.	T Physique générale et Radioactivité.	THELLIER.	Physique du globe.
PLANTEFOL.	T Botanique.	AUDUBERT.	Electrochimie.
CABANNES.	T Recherches physiques.	L'HÉRITIER.	Génétique.
GRASSÉ.	T Évolution des êtres organisés.	GRIVET.	T Radio électricité.
PRÉVOST.	T Chimie organique.	PONCIN.	Mécanique des fluides.
BOULIGAND.	T Application de l'analyse à la Géométrie.	THIRY.	T Mécanique appliquée.
CHAUDRON.	T Chimie appliquée.	DUBREIL.	Mathématiques générales.
WYART.	T Minéralogie.	QUELET.	Chimie (P. C. B.).
TEISSIER.	T Zoologie.	CAGNIARD.	Géophysique appliquée.
MANGENOT.	T Biologie végétale.	CHAMPETIER.	Chimie appliquée.
P. AUGER.	T Physique quantique et relativité.	CUVILLIER.	Géologie structurale et géologie appliquée.
MONNIER.	Physiologie générale.	JUNG.	Pétrographie.
PIVETEAU.	T Géologie.	TRILLAT.	Physique (P. C. B.).
ROCARD.	T Physique.	WIEMANN.	Chimie (P. C. B.).
H. CARTAN.	T Mathématiques générales.	LICHNEROWICZ.	Mathématiques.
SCHAEFFER.	T Physiologie des fonctions.	JACQUINOT.	Physique (P. C. B.).
LAFFITTE.	T Chimie générale.	VASSY.	Physique de l'atmosphère.
		DESTOUCHES.	Théories physiques.
		M. PRUVOST.	T Géologie.
		ANIEL.	Chimie (P. C. B.).
		HOCART.	Minéralogie.
		MACHEBEUF.	Microbiologie.
		J.-P. MATHIEU.	Physique (P. C. B.).
		COUTEAUX.	Biologie animale (P.C.B.).
		MAY.	Biologie animale (P.C.B.).

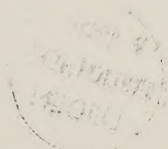
Secrétaire. Ch. MONIER.



A MON MAÎTRE,

M. ANDRÉ CHRÉTIEN,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS



A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie M. P. C. sous la direction de Monsieur André CHRÉTIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Je dois une reconnaissance toute particulière à mon Maître de m'avoir accueilli paternellement à son laboratoire après les douloureuses années de guerre, et de m'avoir apporté le secours ininterrompu de sa science et de son affection.

J'ai été très touché de l'esprit de camaraderie de son laboratoire: je mentionnerai tout spécialement le dévouement d'Alfred ERB.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs Louis HACKSPILL et Gustave RIBAUD, Membres de l'Institut et Monsieur le Professeur Georges CHAUDRON, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

J'ai été bien sensible au bon accueil de Mademoiselle C. STORA, qui dirige le service de radiocristallographie du laboratoire de Monsieur le Professeur P. JOB, et qui a bien voulu me faire bénéficier de sa grande expérience dans l'utilisation des rayons X. Je remercie son équipe, Mademoiselle M. HAMELLIN, surtout, de la cordialité de son accueil.

J'exprime ma gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée en me nommant Attaché de recherches.

L'origine de ce travail vient des Fabriques de Produits Chimiques de Thann et Mulhouse, qui n'ont cessé de s'y intéresser en facilitant nos recherches par la fourniture de matières premières et de moyens techniques. Par ailleurs nous n'oublions pas l'accueil cordial qui nous a été fait à Thann au cours des stages que nous y avons effectués pour nous initier aux méthodes analytiques nécessaires à de telles recherches.

RECHERCHES SUR L'EXTRACTION DU TITANE PAR FUSION RÉDUCTRICE DE L'ILMÉNITE

I

Étude quantitative de la fusion réductrice de l'ilménite,

Introduction.

Le titane, considéré habituellement comme un métal rare, est plutôt mal connu. C'est un élément caractéristique des roches métamorphiques; il existe comme oxyde, titanates et silicotitanates. L'abondance des minerais du titane, ses propriétés exceptionnelles et son vaste domaine d'applications déterminent son rôle important d'avenir. Le seul facteur défavorable, qui a découragé jusqu'à présent son plus large emploi, est la difficulté de sa séparation.

Le plus important des titanates naturels, l'ilménite, en est actuellement, de loin, la principale source.

La composition chimique de l'ilménite est variable suivant son origine, et sa nature est très discutée: on la considère généralement comme un titanate de fer II de formule: FeTiO_3 . Deux principales méthodes sont utilisées pour le traitement de l'ilménite, qui aboutit toujours à l'oxyde TiO_2 .

L'attaque directe à l'acide sulfurique concentré est la seule méthode utilisée en pratique.

De nombreuses recherches concernent un traitement préalable du minerai.

La méthode directe est basée sur la transformation du minerai en sels solubles. Les actions chimiques qui interviennent dans la solution sont: réduction du fer suivie de cristallisation comme SO_4Fe , $7\text{H}_2\text{O}$ — précipitation du titane comme hydroxyde par hydrolyse thermique. Les réactions chimiques fondamentales dans l'industrie de TiO_2 sont toujours basées sur l'investigation des pionniers d'avant 1800, GREGOR (1) et KLAPROTH (2), qui découvrirent le titane. Malgré les améliorations techniques du procédé, les mêmes difficultés subsistent et rendent cette méthode courante désavantageuse.

C'est surtout la présence du fer qui est le plus grand inconvénient; en effet, le fer consomme une grande quantité d'acide sulfurique, la cristallisation du sulfate de fer présente un problème délicat et difficile, de plus il est à peu près sans valeur.

Les minerais pauvres en TiO_2 ne se prêtent pas du tout à ce procédé par raison économique et pratique; c'est le cas par exemple de l'ilménite d'Arcachon (30 TiO_2 p. 400).

Les imperfections du procédé direct ont incité à des recherches qui font l'objet de nombreux brevets; suivant le traitement utilisé, elles forment trois groupes: formation de résidu — fusion du minerai — fusion et réduction combinées, respectivement.

Nous nous bornerons à donner leur principe avec des exemples les plus caractéristiques de chaque. Leur but est commun: séparation préalable du fer. Les différents travaux d'un même groupe ne diffèrent que par les conditions thermiques, ou agents utilisés.

Un résidu riche en TiO_2 est obtenu par traitement thermique d'ilménite qui facilite l'extraction d'une partie de fer.

L. E. BARTOU chauffe le minerai avec du sulfure de sodium entre 625 et 825°; il se forme d'après l'auteur un ferrosulfure de sodium et un titanate de sodium. La masse est traitée par un acide dilué; le résidu est lavé et calciné.

J. E. BOOGE (3) fait passer un courant de gaz chlorhydrique vers 700°, sur un minerai oxydé auparavant à l'air vers 1000°. Le fer se sépare comme chlorure.

La fusion du minerai en présence d'un fondant revient à transformer le titane en un composé soluble. Le fer est séparé d'abord par un acide dilué, le titanate est traité ensuite par un acide concentré.

B. D. SAKLATWALLE et H. E. DUNN (4) traitent l'ilménite avec CaO et Na_2CO_3 à 900°; il y a formation d'un titanate de calcium et d'un ferrate de sodium. Le sodium est extrait par l'eau, le fer par SO_4H_2 dilué, le titane par SO_4H_2 concentré.

La fusion du minerai en présence d'un fondant et d'un réducteur, consiste à réduire l'oxyde de fer et à former un titanate. Le fer est séparé comme métal par voie magnétique ou par dissolution dans un acide dilué; le titanate est traité par l'acide concentré.

Ainsi PELLEROU, JAUNART et G. LE BRIS (5) chauffent le minerai avec du Na_2CO_3 et du charbon à 1000°.

BUCKMANN (6) utilise du sulfate de baryum et du coke, et dissout la masse dans l'acide chlorhydrique concentré.

Tous ces traitements de l'ilménite ne permettent qu'une séparation très partielle du fer; ils ne présentent qu'un intérêt secondaire.

Cependant un procédé de fusion réductrice d'ilménite norvégienne en présence de NaOH à température élevée, partiellement développé en Allemagne pendant la guerre, a retenu notre attention. C'est le premier essai pratique d'une séparation du fer et du titane par formation d'une fonte et d'un laitier en phases liquides.

Les recherches n'ont pas progressé; commencées en 1941, elles étaient interrompues la même année. Les résultats font l'objet de brevets; en voici le principe essentiel: une charge, de 400 parties d'ilménite norvégienne, 20 de NaOH (50 %), 20-25 de charbon, est chauffée dans un four rotatif à une température comprise entre 1300-1400°. Un laitier riche en TiO_2 (60-70 %) se sépare d'une fonte qui rassemble pratiquement la totalité du fer. Les différents brevets ne diffèrent que par les proportions utilisées ou la température de chauffe. On ne connaît rien du mécanisme de la séparation, de ses conditions, des propriétés physico-chimiques des laitiers.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'idée de ce procédé original et nous nous sommes proposé de faire une étude détaillée et systématique sur l'ensemble de ses facteurs. La recherche des conditions optima du rendement de la séparation, l'étude des réactions qui interviennent, avaient pour but d'expliquer le mécanisme de la fusion réductrice de l'ilménite et ses possibilités pratiques, comme procédé d'extraction de TiO_2 de ces minerais.

CHAPITRE PREMIER.

ÉTUDE THÉORIQUE DU PROBLÈME
ET SA TECHNIQUE.

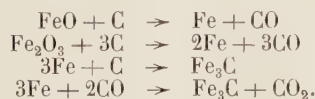
L'objet principal de notre étude quantitative de fusion réductrice de l'ilménite, est la séparation du fer et du titane par élaboration d'une fonte et d'un laitier liquide.

Il s'agit d'un système hétérogène, qui résulte de deux réactions: réduction et carburation du fer; formation d'un laitier.

L'état final du système dépend essentiellement de six variables: réduction du fer; température; nature et quantité du fondant; nature du minerai; mode opératoire.

Réduction du fer.

Quatre réactions sont en jeu:



La vitesse de la réduction de ces oxydes dans l'ilménite, son influence sur l'équilibre fonte-laitier font l'objet d'une étude préliminaire de la séparation. C'est seulement grâce à la formation de la fonte que la séparation du laitier peut être assurée.

Température.

La fusibilité du laitier doit déterminer la température de l'opération. Cette température est limitée cependant par deux conditions:

— elle doit être supérieure à celle du point d'eutexie $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$ pour assurer une fluidité suffisante à la charge totale,
— elle doit être inférieure à la température à laquelle commence la carburation du titane.

En considérant TiO_2 comme principal composant du laitier, ce dernier ne peut subsister que s'il est moins facilement réductible que FeO . Les facteurs qui assurent cette différenciation sont à la base de la formation d'un laitier titanique. La température est le facteur dominant du phénomène. Elle impose donc la nature des fondants pour former, avec TiO_2 , le laitier; leur point de fusion ne doit pas être trop élevé. En effet, le milieu est essentiellement réducteur; la formation des oxydes inférieurs, des carbures ou du titane métal, risque de diminuer la fluidité du laitier ou de dissoudre le métal dans la fonte.

En résumé, l'équilibre fonte-laitier est donc possible entre 1450° et t ; t est déterminé par l'expérience.

Fondant.

Le rôle de fondant est attribué à une substance étrangère additionnée à la charge, pour former le laitier avec les éléments non fusibles du minerai. Il peut y avoir formation d'un ou plusieurs composés chimiques, ou simple fusion avec dissolution des éléments non fusibles du minerai, ou les deux. Le diagramme d'équilibre liquide $\leq$ solide est connu pour divers systèmes binaires comprenant l'oxyde TiO_2 . Il nous a servi pour le choix du fondant et le calcul théorique de sa concentration.

Le tableau (N° 1) indique la température du point de fusion des composés et celle des eutectiques intéressants. Nous avons utilisé trois fondants différents, carbonate de sodium, calcium ou baryum, dont les oxydes ont le point de fusion le plus bas dans les binaires avec TiO_2 .

TABLEAU I.

Système	Eutectique		Composé	Point de fusion	Auteur et n° de référence
	t°	$\frac{\text{g}}{\text{TiO}_2} \%$			
$\text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$			$3\text{TiO}_2, \text{Na}_2\text{O}$	1128	E. JUNKER (7)
$\text{TiO}_2 - \text{CaO}$	1450	83	TiO_2, CaO	1380	H. WARTENBERG, H. RAUSCH (8) B. SARAN
$\text{TiO}_2 - \text{BaO}$	Le système ne semble pas avoir fait l'objet d'une publication				
$\text{TiO}_2 - \text{MgO}$	1625 1645	70 91	$2\text{TiO}_2, \text{MgO}$	1720	M. WARTENBERG (9) PROPHET (9)
$\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	1710	85	$\text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	1860	E. N. Bunting (10)
$\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$	1540	10,5			E. N. Bunting (11)

Nature du minerai.

Les ilménites utilisées sont de quatre provenances: Sénégal, Norvège, Arcachon, Egypte. Leur composition (Tableau II) varie beaucoup de l'une à l'autre; certaines des

TABLEAU II.

Ilménite	Norvégienne	Sénégalaise	Égyptienne	Arcachon
TiO_2	43,4	55,5	42,3	30,1
FeO	35,2	5,0	29,2	26
Fe_2O_3	13,2	33,0	21,4	38,6
SiO_2	2,8	1,0	2,0	1,5
CaO	0,6	0,35	0,35	0,3
MgO	2,0	0,7	0,5	0,8
Cr_2O_3	0,01	0,25	0,35	0,06
MnO	0,4	1,0	1,6	1,2
Al_2O_3	0,5	1,2	0,55	0,7

impuretés: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 , MnO , interviennent dans la constitution du laitier et y jouent un rôle non négligeable, quant à sa composition, ses propriétés et sa température de fusion.

D'autres facteurs importants peuvent intervenir: finesse des corps agissants, vitesse de chauffe et vitesse de refroidissement, forme et nature du creuset, rapport du diamètre du creuset et de la charge.

Nous en discuterons dans la partie expérimentale.

Le grand nombre de facteurs rend le problème complexe et difficile. Leur étude systématique a pour but d'apporter de la clarté dans le mécanisme de l'ensemble des réactions.

Rendement de la séparation.

Le plus important est celui du fer, qui est défini ainsi:
 $R = \frac{\text{fer de la fonte}}{\text{fer total}}$. Il suffit pour exprimer quantitativement le partage du fer entre les deux phases et, par conséquent, défini, aux impuretés près, l'état final du système. Lorsque

R croit de 0 à 1, la séparation du fer est de plus en plus complète. Les rendements, pour le titane et d'autres éléments du minerai, entre les deux limites déterminées pour le fer, complètent cette étude et donnent des renseignements précieux quant à l'élaboration et les qualités des laitiers formés.

Appareillage.

Les fusions sont effectuées dans un creuset, chauffé dans un four électrique, réglé par un groupe réducteur de tension; la température est mesurée par un pyromètre optique.

Le creuset cylindrique utilisé est en graphite, matière qui résiste le mieux à l'action des laitiers titaniques. Ses dimen-

Pour augmenter sa résistance électrique, le tube est sectionné par des traits de scie normalement à l'axe. La distance des traits est choisie pour un tube donné, d'après la température à réaliser et le voltage secondaire disponible. Elle varie de 9 à 12 mm, en général, ce qui permet facilement de réaliser une température de 900 à 2000° avec le transformateur utilisé. La température se règle par la tension d'alimentation du four, qu'elle suit très rapidement. La température est fonction de la puissance effective, qui la fixe.

Un transformateur statique à sections multiples sur le primaire sert pour le réglage. Sa puissance maximum est de 10 Kw, le voltage secondaire de 12,5 v à 25 v.

La température du four est mesurée par un pyromètre Ribaud, monochromatique, disparition de filament, avec

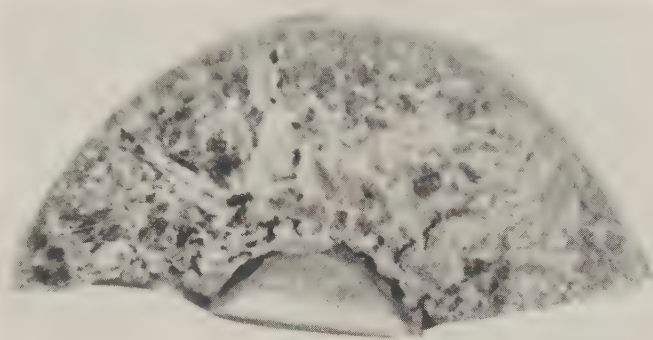


Photo 1. — Coupe horizontale.

sions sont de deux grandeurs : capacité maximum 30-40 mg, $80 \times 40 \times 30$ mm — capacité max. 80-100 g, $100 \times 50 \times 40$. Les grands creusets servent seulement pour préparer de plus grandes quantités de laitier.

Des essais faits avec d'autres réfractaires, notamment alumine fondue (90 % d' Al_2O_3), magnésie fondue (83 % de MgO), présentent des inconvénients. La charge réagit avec le creuset et ne permet pas de réaliser des trempes brusques par suite de leur haut coefficient de dilatation.

visée du mélange en réaction. Un étalonnage détermine la correction à apporter aux lectures de la température pour la réflexion par la lame du verre et le prisme. Elle est de 10 à 30° entre 1000 et 1700° C.

Mode opératoire.

Toutes les expériences de fusion réductrice d'ilménite, sauf indication spéciale, sont effectuées de la façon suivante : les

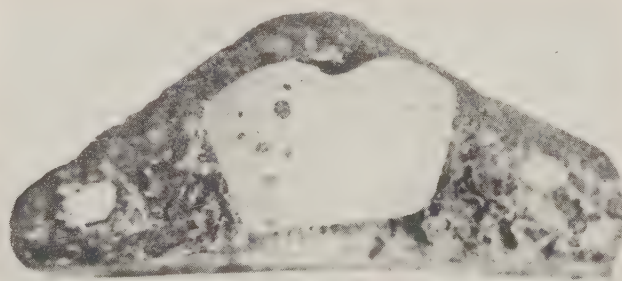


Photo 2. — Coupe verticale.

Le four électrique à résistance de carbone est du type CHAUDRON-GARVIN (12). Du fait de sa double enveloppe traversée par un courant d'eau, l'extérieur du four est complètement froid; sa manipulation est donc commode. De plus, l'extracteur en bas du four permet de sortir le creuset à chaud et de réaliser des trempes. La résistance chauffante est un tube de graphite, dont les dimensions sont :

$$260 \times 68 \times 60 \text{ mm.}$$

corps réagissants, broyés et passés au tamis 120, sont bien mélangés et légèrement comprimés.

La vitesse de chauffe, lente jusqu'à 1100° est ensuite brusquement augmentée jusqu'à la température maximum d'expérience, qui est maintenue le temps désiré. Le premier stade de chauffe assure la réduction du fer, avant que la fusion du laitier intervienne, lequel pourrait dissoudre une quantité importante d'oxyde de fer. La chauffe terminée, on refroidit la masse, avec une vitesse variable suivant le

cas : refroidissement normal du four en coupant le courant, ou trempe brusque dans l'eau. Dans le premier cas, la vitesse de refroidissement est de 4 à 5 minutes environ pour passer de la température maximum (1300-1600°) à moins de 1000° et 20 minutes pour descendre à 400°. Après le refroidissement, la masse est sortie du creuset, et, très souvent, il est nécessaire de scier ce dernier pour libérer la charge qui est serrée contre les parois, mais sans y adhérer. Dans le cas d'une séparation, la fonte forme un culot, au fond du creuset, qui se sépare facilement du laitier adjacent. La forme et la position de la fonte dans le creuset, sont très variées ; elles dépendent de différents facteurs : vitesse de refroidissement, température, vitesse de solidification du laitier titanique, rapport diamètre du creuset au volume de la charge, et rapport du fer au titane dans le minéral.

Dans le cas d'un laitier, dont la température de solidification est inférieure à celle de la fonte, la vitesse de refroidissement ne joue pratiquement pas ; la fonte solide est toujours bien rassemblée (photo 1, 2). Dans le cas inverse, une trempe brusque est indispensable, sinon, le laitier solide exerce une pression sur la fonte liquide et, après le refroidissement, on trouve la fonte granulée, enrobée de laitier (photo 3).

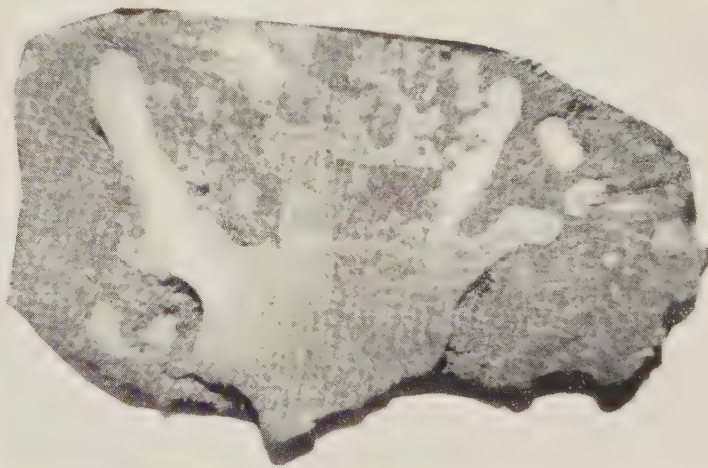


Photo 3.

Pour le creuset utilisé, une charge de 20 g de minéral suffit pour obtenir deux couches bien distinctes.

Analyse chimique.

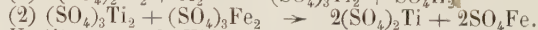
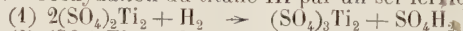
L'étude des rendements du partage est basée sur l'analyse chimique de la fonte et du laitier, teneur en fer et titane surtout. Trois méthodes sont généralement utilisées pour séparer fer et titane : par gravimétrie, colorimétrie, et volumétrie. La gravimétrie, basée sur l'hydrolyse des solutions acides par ébullition, ou précipitation par divers agents, donne des erreurs appréciables, surtout dans le cas de minerais ou de laitiers complexes. Ces erreurs peuvent provenir, selon le mode opératoire employé, soit d'une hydrolyse incomplète, soit de l'entraînement d'autres hydroxydes, soit encore de l'adhérence très fréquente d'acide titanique aux parois du verre.

Nous avons eu recours à la méthode volumétrique ; celle-ci, basée sur une oxydo-réduction, est la plus simple et la plus rapide. Sa précision est suffisante si les impuretés en Cr et V sont négligeables. Elle permet également de titrer le titane en présence de fer.

Elle comporte deux variantes :

— Réduction du fer III seul par le chlorure stanneux suivant la méthode de ZIMMERMANN-REINHARD (13), suivie d'un titrage par le permanganate de potassium, qui donne le fer total.

— Réduction du titane IV et du fer III par le zinc (1), puis réoxydation du titane III par un sel ferrique (2)



Un titrage par le KMnO_4 donne le fer et le titane ensemble.

— Le titane est obtenu par différence.

La réduction se fait dans une colonne de Jones par l'amalgame de zinc, ou mieux dans une fiole, dont le bouchon porte un dispositif d'évacuation d'hydrogène sans rentrée d'air. On évite ainsi les nombreux lavages nécessaires dans la colonne de Jones. Pour obtenir une réduction facile, un zinc très divisé est nécessaire.

La mise en solution des produits à analyser se fait par attaque au pyrosulfate de potassium, puis épuisement par l'acidesulfurique dilué. Le zircon et la silice restent insolubles.

La détermination des faibles teneurs en fer et titane se fait par colorimétrie.

Le titane est dosé sous forme du complexe orangé, obtenu

par l'action de H_2O_2 sur les sels de titane IV en présence d'ions $(\text{SO}_4)^{--}$ (14).

La teneur en fer s'obtient après extraction à l'éther en présence de SCNK .

CHAPITRE II

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE SUR LA RÉDUCTION DE L'ILMÉNITE

Une série d'expériences préliminaires a permis de fixer la direction du travail.

Si un mélange de TiO_2 et Na_2O , dans les proportions de l'eutectique (20 % Na_2O), et une fonte sont portés à température suffisante pour la fusion totale (1300°), le système se partage en deux couches distinctes. Le titane est pratiquement insoluble dans la fonte ; une faible quantité de fer passe dans le laitier titanique (1 g %). La fluidité de ce laitier est donc suffisante pour que la fonte se sépare liquide.

Cependant, les premiers essais de fusion réductrice de

l'ilménite en présence de charbon et de fondant (CO_3Na_2), ont donné une masse fondue unique, solidifiée en un seul culot.

La perte de poids de la charge indique une réduction importante d'oxyde TiO_2 ; un des facteurs probables de cet échec est dû aux conditions brutales de la réduction. Deux causes ont été reconnues : vitesse de chauffe trop rapide; excès trop grand de charbon.

En effet, la séparation du laitier et de la fonte exige une chauffe lente et une quantité de charbon inférieure à celle que nécessite la réduction de l'oxyde de fer du minerai.

Une étude sur la réduction de l'ilménite était donc nécessaire, pour déterminer la température de réaction de ces oxydes avec le charbon, la quantité de charbon à apporter, et son influence sur le partage fonte-laitier.

Réduction de l'ilménite par le charbon.

Une réaction à température croissant régulièrement avec le temps peut être suivie en observant une propriété physique des corps réagissants. La température du début de la réaction, les corps intermédiaires, et les températures des seuils de réaction de ces corps sont ainsi décelés.

Rappelons brièvement le principe de la méthode et l'appareillage utilisés. Considérons une des réactions étudiées dans ce travail : réduction du minerai par le charbon. On élève la température sous vide et on suit les variations de la pression; l'augmentation de la pression résulte de la formation du gaz carbonique au cours de la réduction. Différents phénomènes physiques et chimiques interviennent. Ils se superposent à la réaction chimique et posent un problème particulier; la mise en liberté de gaz carbonique par dissociation catalytique de CO en est un.

Il est difficile de prévoir la variation de pression due à la réduction. Cependant nous n'avons jamais observé une baisse de pression. Les courbes que nous avons obtenues ne représentent donc pas la cinétique de la réaction chimique réelle, mais la marche globale de la réduction. Elles suffisent cependant pour caractériser la marche de la réduction de l'ilménite.

Les courbes, dans le cas le plus simple, présentent un point d'inflexion. L'asymptote et le rayon de courbure déterminent la température du début de la réaction, bien que cette dernière ne soit pas définie chimiquement.

Un corps intermédiaire se manifeste par un palier ou un point anguleux. Le dernier cas arrive, si les températures de début de deux réactions sont très rapprochées, ou la première très lente. Le système atteint la température du début de la seconde réaction avant que la première ne soit terminée. Le point anguleux indique la fin de la première réaction.

Il en est de même si la vitesse de chauffe est trop rapide.

Chaque expérience était effectuée pour diverses vitesses de chauffe, afin de mieux interpréter le processus général de la réduction : de 400 à 300° à l'heure. La perte de poids du produit précise les phénomènes. Une nacelle en platine contenant 4 à 2 g de matière à étudier est mise à l'intérieur du tube à réaction en verre de silice, placé dans l'axe d'un four électrique à enroulement. Le tube est terminé par deux rodages; l'un sert à l'introduction de la nacelle, l'autre est relié au reste de la canalisation par un tube en « T » qui comprend la colonne barométrique. Le rodage porte un tube de silice, qui pénètre jusqu'au milieu du four, servant de logement à un couple thermoélectrique, lié à un galvanomètre, gradué directement en degrés. L'échauffement du four est réglé au moyen d'un transformateur, dont le secondaire est à voltage variable. La température est sensiblement proportionnelle à la puissance effective appliquée.

1. — Réduction de l'oxyde TiO_2 .

La figure 4 représente la courbe de la pression donnée par l'action du charbon sur l'oxyde de titane, préparé par hydrolyse thermique de sa solution sulfurique et calciné à 900°.

Le début de la courbe indique la température à laquelle l'oxyde commence à se réduire : 800°. La réduction se

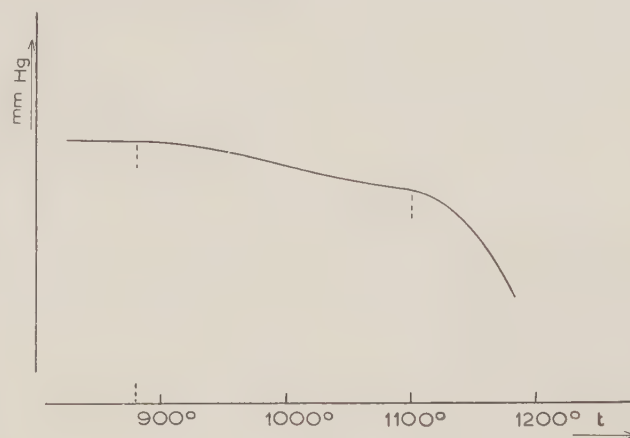


Fig. 1.

poursuit faiblement jusqu'à 1060°, se ralentit ensuite et devient importante au-dessus de 1100°, puis continue régulièrement. En effet, la perte de poids est très faible jusqu'à 1100°, inférieure à 2 g % TiO_2 .

2. — Réduction de l'ilménite.

Nous avons examiné trois ilménites : sénégalaise, norvégienne et d'Arcachon. Elles se comportent d'une manière comparable dans les trois cas; la réduction commence vers 760°, se poursuit lentement et ne devient importante qu'au-dessus de 1100°. La perte de poids indique que la réduction de l'oxyde de fer n'est pas complète au-dessus de 1100°. La réduction de l'oxyde de titane débute avant que la première soit achevée.

Par suite, la réduction de l'oxyde de fer combiné dans l'ilménite est beaucoup plus difficile que celle de l'oxyde libre. Pour l'avoir complète, il est difficile d'éviter une réduction partielle de l'oxyde de titane.

3. — Réduction de l'ilménite en présence du fondant.

La figure 2 représente la courbe obtenue par l'action de

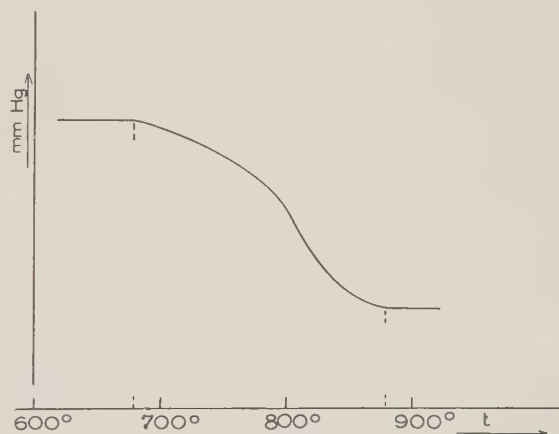


Fig. 2.

carbonate de sodium sur l'oxyde de titane. L'augmentation de la pression correspond au dégagement d'anhydride carbonique suivant la réaction :



qui débute à 680°, se poursuit régulièrement, puis se ralentit progressivement et s'arrête vers 880°. Connaissant la composition des mélanges étudiés, il est facile de vérifier, par pesée, que la perte de poids, à cette température limite, correspond bien au départ total de CO_2 .

Le carbonate de sodium et l'ilménite donnent une courbe de même allure (fig. 3a), la réaction débute vers 600° et se termine à 840°, températures inférieures à celles obtenues avec l'oxyde TiO_2 pur. La perte de poids vérifie le départ complet de CO_2 .

Nous avons présenté, sur la même figure, la réduction d'une ilménite sénégalaise par le charbon en présence de carbonate de sodium (fig. 3b); l'augmentation de la pression commence à la même température que dans l'expérience précédente (fig. 3c). Le point anguleux M est à la même température que celle de la fin de dissociation du carbonate, et indique aussi que la réduction de l'ilménite intervient avant que la première réaction soit terminée. La courbe continue ensuite régulièrement pour s'arrêter vers 1080°.

La perte de poids correspond à la réduction totale de l'oxyde de fer. La quantité de charbon était légèrement supérieure à la quantité théorique, nécessaire à la réduction de l'oxyde de fer du minerai.

Signalons que dans ce dernier cas, l'anhydride carbonique, en présence de charbon à des températures élevées, conduit à l'oxyde de carbone avec augmentation du volume gazeux. La réduction de l'ilménite est masquée par l'augmentation de la pression due à la réduction du gaz carbonique qui peut ainsi effacer certaines particularités de la courbe.

Nous avons tourné la difficulté de la façon suivante: l'expérience est faite en deux étapes:

Le minerai est chauffé d'abord avec le carbonate jusqu'à 860°. La courbe est la même que celle de la figure 3a. On fait le vide à cette température pour éliminer CO_2 , puis refroidit sous vide et ajoute du charbon. La charge est portée dans le four et on élève de nouveau la température en suivant les pressions.

Les quantités respectives des constituants sont les mêmes dans les trois cas.

La courbe (C) de la figure 3 représente les variations de la pression pour cette deuxième étape d'expérience. Il est intéressant de la comparer aux deux autres; on voit aisément que la réduction du minerai (branche II) commence (680°)

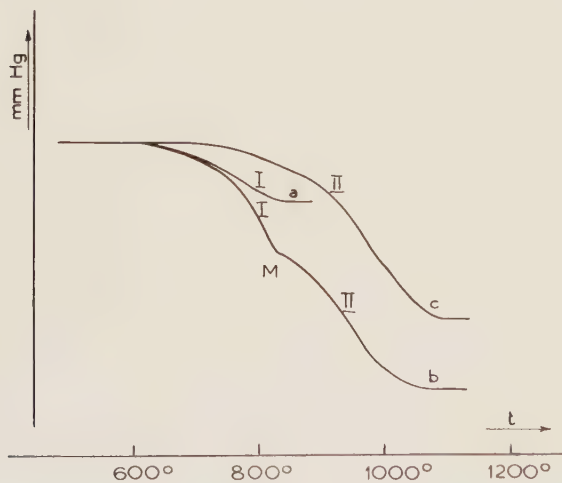


Fig. 3.

avant que la dissociation du carbonate (branche I) (840°) soit terminée.

Le changement de pente en M est bien dû à la fin de la réaction (I), celle de (II) est encore très lente, comme on le voit sur la courbe (C).

La branche (II) est bien régulière dans les deux cas, aucune particularité ne se révèle.

L'ordonnée en M est inférieure à celle du palier correspondant à la fin de la réaction I, (fig. 3a); en effet, elle est due à la réaction II commencée et à la réduction du gaz carbonique.

D'autre part, l'écart entre les courbes a et b commence bien à 680°, température de la réduction du minerai (courbe C).

Les expériences faites avec le carbonate de calcium donnent des courbes, dont l'allure est analogue à celles obtenues avec le carbonate de sodium. La réaction I débute à 660° pour devenir totale à 780°. La réduction du minerai est plus paresseuse, se termine au-dessus de 1100°, et la perte de poids indique de plus une faible réduction de TiO_2 .

En résumé, la réduction par le charbon de l'oxyde de fer, combiné dans l'ilménite, est relativement difficile; le carbonate de sodium l'accélère; le carbonate de calcium est moins actif.

La réduction de l'oxyde TiO_2 , paresseuse jusqu'à 1100° environ, devient importante au-dessus.

Ces résultats expliquent l'échec des premiers essais de fusion réductrice d'ilménite. La réaction du laitier titanique avec le charbon, à des températures élevées, en est la cause. Le laitier trop réduit, épaissi par accroissement de sa viscosité, ne se sépare pas de la fonte. Cette étude préliminaire nous a permis de déterminer deux conditions importantes pour que la séparation fonte-laitier soit réalisable.

1° La vitesse de la chauffe doit être lente jusqu'à une température inférieure à 1100°; dans le cas contraire, on risquerait de réduire l'oxyde de titane avant que la réduction de l'oxyde de fer soit achevée.

2° La quantité de charbon doit assurer seulement la réduction de l'oxyde de fer, ainsi que sa carburation; l'excès de charbon provoquerait la réduction du laitier titanique formé.

Il reste donc à déterminer cette quantité optimum de charbon.

Influence du charbon sur la fusion de l'ilménite.

Les expériences sont reprises dans le four à graphite et avec le mode opératoire décrit dans le chapitre premier.

Précisons seulement que la température de 1400° est atteinte après 60 minutes, durée suffisante pour assurer la

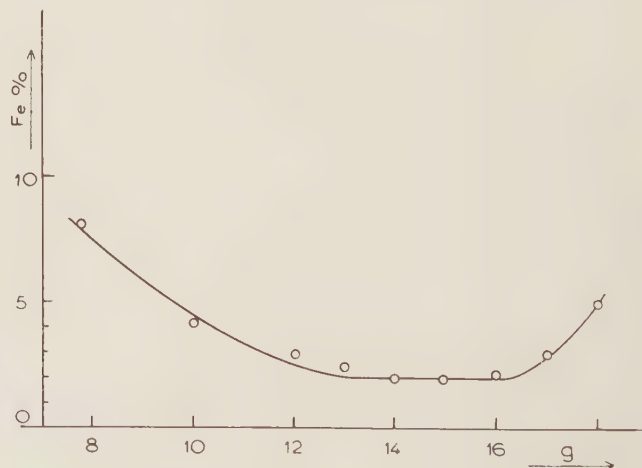


Fig. 4.

réduction totale de l'oxyde de fer. La température optimum réalisée est de 1300°, maintenue pendant 90 minutes. On utilise de l'ilménite d'Arcachon avec du carbonate de sodium anhydre; rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2 = 0,56$.

La quantité de charbon varie d'une expérience à l'autre. La courbe (fig. 4) représente la variation du titre en fer dans

le laitier en fonction de la quantité de charbon pour 100 g d'ilménite. Ce titre repère l'efficacité de la séparation du fer dans le minerai. Une séparation complète donnerait un laitier exempt de fer. La courbe est régulière et présente un minimum plat; le titre en fer du laitier s'abaisse rapidement avec le pourcentage du charbon utilisé, puis très lentement pour rester fixe et se relève ensuite. Il existe donc une valeur optimum pour le titre en charbon du mélange, qui assure la meilleure séparation du fer. Il n'est pas possible d'obtenir un laitier contenant moins de 2 % environ de fer. Ce résultat est atteint pour un titre en charbon allant de 13 à 16 g pour 100 g d'ilménite.

Un excès de charbon est donc nuisible, tout autant qu'un manque. La signification des deux parties de la courbe n'est pas la même: à gauche du minimum, le titre en fer du laitier varie avec la quantité du fer réduit; à droite, le laitier est réduit à un degré tel que la séparation ne se fait plus. Un défaut d'oxygène diminue la fluidité du laitier et donne une masse unique; la formation d'oxycarbures de titane en est probablement la cause. Au cours de la réduction, le laitier montre pratiquement un remplacement total du fer par le sodium. Cette propriété, subsistance de TiO_2 dans les conditions de réduction déterminées, rend possible la formation d'un laitier riche en titane et pauvre en fer avec l'addition minimum du fondant.

Nous avons étendu l'étude faite pour l'ilménite d'Arcachon à trois autres ilménites.

Comme précédemment, le titre en fer du laitier varie avec la teneur en charbon du mélange mis en œuvre, suivant une courbe à minimum plat, ce qui révèle une teneur en charbon optimum. Les courbes ont la même allure dans les 4 cas, mais la position du minimum de titre en fer du laitier varie d'une ilménite à une autre, son abscisse surtout, c'est-à-dire la teneur optimum en charbon. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (n° III).

TABLEAU III.

Ilménite	g C Optimum pour 100 g d'ilm.	g. C total (corrigée)	g. C calculée
1	2	3	4
Sénégalaise.	8,5	10,4	10,2
Norvégienne.	10,4	11,7	11,4
Égyptienne.	11,5	12,7	12,4
Arcachon.	14,0	16,6	16,4

La colonne 3 indique la quantité de charbon mise en œuvre; elle correspond à l'optimum (col. 2) avec, en plus, le charbon apporté par le fondant. Il est curieux de le comparer avec la quantité théorique nécessaire pour la réduction des oxydes de fer et la carburation (col. 4); elle est sensiblement la même. On s'explique ainsi que la quantité optimum est toujours inférieure à la quantité théorique. Il faut également tenir compte du creuset et de l'atmosphère réductrice du milieu.

En résumé, les quatre ilménites traitées montrent une analogie étroite; il existe une proportion optimum de charbon qui donne une séparation du fer maximum. Cet optimum est une caractéristique impérative de l'opération. Si l'on s'en écarte, en plus ou en moins, la séparation du fer est illusoire. Cette caractéristique est, de plus, fondamentale, car les autres conditions sont insuffisantes pour assurer la séparation (température de chauffe, durée, proportions du fondant). Ce fait apporte une nouvelle explication des échecs renouvelés, au cours des expériences d'approche, malgré une grande amplitude donnée à la variation des autres facteurs.

Remarque. — En réalité, on peut s'écarter dans une certaine mesure de la valeur optimum, sans que l'efficacité de la séparation du fer soit affectée pratiquement. Il existe une tolérance pour la teneur en charbon, illustrée par la courbe (fig. 4), indiquant la variation du titre en fer du laitier en fonction de la teneur en charbon. L'ouverture de cette courbe varie avec l'ilménite. Elle diminue, ainsi que la tolérance, avec la teneur totale en fer du minerai.

Cette tolérance ainsi révélée est sensiblement la même sur le pourcentage du charbon optimum, soit 7 % environ.

La tolérance par défaut de charbon peut s'expliquer par l'influence du creuset en graphite; la tolérance par excès est attribuable à une dissolution limitée du charbon dans la fonte, sans agir sur le laitier.

CHAPITRE III.

ÉTUDE SUR LA FORMATION DES LAITIERS
PAR FUSION RÉDUCTRICE DE L'ILMÉNITE.

Après avoir déterminé les conditions de réduction minima qui permettent de séparer le laitier titanique de la fonte, nous allons examiner successivement les divers facteurs qui interviennent dans la formation du laitier: composition du laitier, température, durée de chauffe, nature du minerai.

Les expériences utilisent toujours l'ilménite et le charbon dans le rapport optimum; les conditions de travail sont celles déterminées au préalable. Seul, le facteur étudié varie. La fonction considérée est le degré de séparation du fer dans la fonte (R).

a) Fusion réductrice d'ilménite en présence
de carbonate de sodium.

Quantité du fondant.

L'ilménite utilisée est celle du Sénégal; la température maximum est 1300°, maintenue pendant 90 min.

La figure 5 représente la variation de R avec le rapport

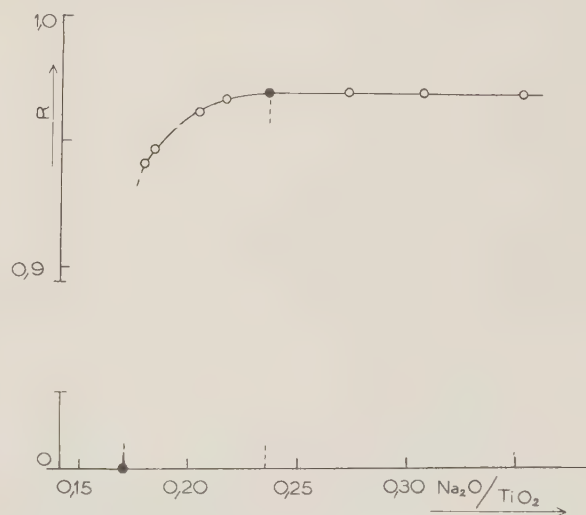


Fig. 5.

massique Na_2O/TiO_2 . Il existe un rapport N, en deçà duquel le laitier ne se forme pas; il correspond à 0,17.

A partir de ce rapport, le rendement s'élève brutalement à 0,94, puis atteint 0,97 et reste fixe.

Le rapport massique $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ correspondant au rendement limite est 0,24, soit 49,7 g Na_2O %.

La quantité minimum du fondant est celle, à partir de laquelle, la fluidité du laitier formé permet sa séparation de la fonte.

Température.

On suit la variation du rendement de séparation du fer, pour le mélange correspondant aux conditions limites, définies précédemment, soit : 8,5 parties de charbon, 100 d'ilménite et 23 de carbonate de sodium (fig. 6). Le rendement est encore nul à 1150°, puis s'élève brusquement à 0,93 pour 1180°, et atteint lentement une valeur limite de 0,97 dès 1210°, reste fixe jusqu'à 1340°, puis baisse lentement d'abord et tombe à zéro au-dessus de 1400°.

Il existe donc un intervalle de température, en dehors

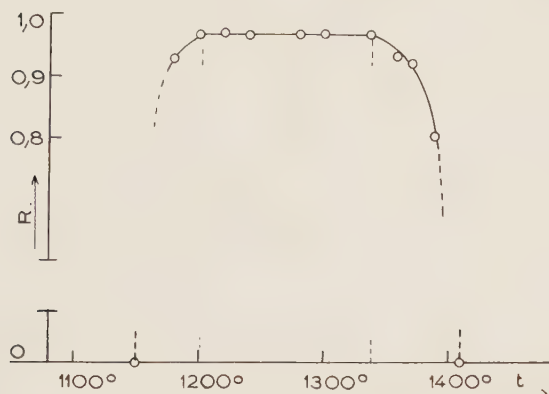


Fig. 6.

duquel la séparation n'est pas possible. Cet intervalle en comprend un autre dans lequel la séparation devient maximum. A partir de la première limite, le mélange devient de plus en plus fluide jusqu'à la limite suivante, au delà de laquelle le laitier s'épaissit progressivement jusqu'à rendre sa décantation impossible. Cet épaississement est dû à la réduction du laitier; la perte de poids et l'aspect du laitier le confirment. Cette réduction peut provenir seulement du milieu même, qui est essentiellement réducteur; nous y reviendrons plus loin.

Durée de chauffe.

Les diverses observations faites tout au long de cette étude de fusion de l'ilménite nous ont montré que deux phénomènes se succèdent : réduction de l'oxyde de fer avec réaction par union de l'oxyde TiO_2 et de l'oxyde du fondant, fusion de la charge totale et séparation du laitier de la fonte par différence de densités. Le premier stade de chauffe, jusqu'à 1400° assure pratiquement les réactions. La fusion totale de la masse réagissante et sa séparation en deux phases : fonte-laitier, sont assurées seulement à partir de la température maximum qui est atteinte très rapidement, et au cours du temps du maintien de cette température.

Cette étude concerne la durée de la chauffe à la température maximum.

Les résultats rassemblés sur la figure 7 représentent la variation du rendement de séparation, en fonction du temps de chauffe pour trois températures : 1200°, 1290° et 1370°. Le rendement limite est atteint après un certain temps, qui décroît avec l'élévation de la température; 60 min. pour 1200°, et pour 1370° seulement 15 min. Le rendement limite ne varie pratiquement pas jusqu'à 1300° environ, avec le prolongement de la durée de la chauffe. Il n'en est pas de même pour les températures plus élevées; ainsi, à 1370°, le rendement passe de 0,96 pour 15 min à 0,90 pour 120 min.

La perte de poids et l'augmentation de la teneur en oxyde TiO_2 du laitier, ainsi que son aspect montrent ici encore que l'enrichissement de celui-ci en fer est fonction de la réduction. Elle est liée à la température et au temps du maintien du laitier dans le milieu réducteur du four. Nous en trouverons plus loin une explication détaillée, par l'étude de l'évolution des laitiers titaniques dans les conditions réductrices du four utilisé.

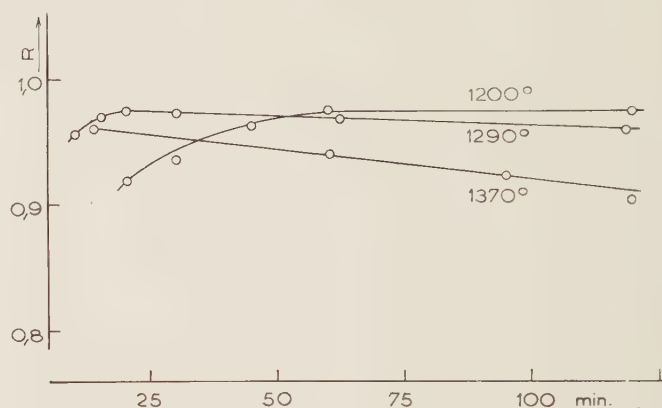


Fig. 7.

Nature du minerai.

Elle joue surtout par la présence des constituants autres que fer et titane : magnésium, silicium, calcium, aluminium en particulier. Ces éléments, même à faible teneur, peuvent influencer sur la formation du laitier, d'une manière qui peut être profonde, en modifiant les conditions de séparation. L'étude faite pour l'ilménite du Sénégal est reprise pour les trois autres ilménites.

Pour chacune d'elles, la variation du rendement de séparation avec le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ou avec la température, à la même allure que pour l'ilménite sénégalaise. Le rendement de la séparation reste nul, tant que le rapport massique $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ est inférieur à une valeur limite, puis s'élève brusquement pour rester fixe ensuite.

Le rapport minimum $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ à température donnée varie peu d'une ilménite à une autre; la limite relative à la séparation, par contre, peut être assez différente, ainsi que le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ correspondant. Les résultats sont résumés dans le tableau n° 4.

Ainsi, les valeurs extrêmes sont données par les ilménites sénégalaises et d'Arcachon; on trouve respectivement : rendement limite de la séparation 0,970 et 0,982, rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ correspondant 0,245 et 0,280.

Les ilménites diffèrent entre autres par leur teneur en titane. Corrélativement, elles donnent un laitier de masse croissante avec cette teneur.

Le traitement de 20 g de minerai dans les conditions optima donne :

TABLEAU IV.

Ilménite	Na_2CO_3 p. 100 g Ilménite	Na_2O TiO_2	g laitier $\pm 0,1$ g	Fe %	Fe g	R
Arcachon. . .	15,0	0,280	8,0	2,0	0,160	0,982
Egyptienne. .	19,5	0,270	10,3	1,6	0,164	0,978
Norvégienne. .	19,5	0,263	11,3	1,4	0,158	0,977
Sénégalaise. .	23,0	0,245	13,4	1,2	0,161	0,970

Le laitier conserve donc une teneur absolue en fer sensiblement fixe, bien que la masse de ce laitier varie d'une ilménite à l'autre. Ce fait est très remarquable.

Les ilménites ne se différencient plus quant à la quantité de fer retenu par le laitier, en valeur absolue, si la fusion est faite dans les conditions relatives à la séparation limite. Il existe donc une variable qui entraîne le fer dans le laitier en quantité sensiblement fixe, indépendante de la teneur en titane et en fer du minerai.

Par comparaison, les quatres ilménites traitées se comportent d'une manière analogue qualitativement, pour la séparation du titane, quant à l'efficacité de la séparation par fusion et décantation, en présence de charbon et de carbonate de sodium.

L'efficacité de la séparation des deux éléments diminue lorsque la teneur en fer total du minerai diminue, si l'on considère le fer passé dans la fonte. Elle augmente, au contraire, lorsque la teneur totale en fer du minerai diminue, si l'on considère le fer passé dans le laitier.

Le titane passe pratiquement en totalité dans le laitier, même si l'on s'écarte des conditions optima, à condition que le système se sépare en deux couches. Mais ce sont les conditions optima qui donnent le laitier le plus pauvre en fer. Une quantité fixe de fer est alors retenue par le laitier, et la même pour toutes les ilménites considérées.

b) Fusion réductrice d'ilménite en présence de carbonate de calcium.

La température de formation d'un titanate fluide qui permet la séparation du titane et du fer, doit être comprise, comme nous l'avons vu, entre celle de l'eutectique à cémentite (1445° pour C—Fe) et celle de réduction effective du laitier.

Cette condition nous a conduit à choisir le carbonate de sodium comme fondant pour effectuer l'étude systématique de cette fusion.

Mais, il n'est pas sans intérêt a priori de faire intervenir d'autres fondants usuels possibles. Les résultats sont imprévisibles, non seulement quant aux possibilités d'avantages pratiques, mais aussi quant à l'étude du problème lui-même.

Nous reprenons donc ce travail sur la formation du laitier en utilisant le carbonate de calcium.

Les indications connues sur l'eutectique du système $\text{CaO} - \text{TiO}_2$ sont : température 1450°; 16 g CaO %. Les conditions de formation du laitier calcique, imposées par la température de fusion sont donc bien différentes de celles du laitier sodique (1420°). Il apparaît donc comme intéressant pour la comparaison avec le laitier sodique.

L'étude est faite conformément aux indications recueillies antérieurement.

Tous ces essais utilisent l'ilménite sénégalaise.

Quantité du fondant.

On opère à 1500°, température atteinte en 70 min. et maintenue pendant 10 minutes. Le refroidissement de la charge se fait par une trempe brusque dans l'eau froide.

En variant les proportions des deux constituants, on détermine la proportion optimum du fondant. L'efficacité de la séparation est repérée, comme précédemment, par le rendement en fer; R. Il augmente tout d'abord avec la proportion du fondant, puis diminue, marquant un maximum assez plat (fig. 8), de 0,96, atteint pour le rapport $\text{CaO}/\text{TiO}_2 = 0,13$, soit 12 g CaO %.

Le carbonate de calcium marque des différences avec le carbonate de sodium :

— absence du rapport minimum, en deçà duquel la masse est unique. En effet, sans fondant, le rendement de sépara-

tion du fer est encore 0,20; p. ex. 20 g d'ilménite ont ainsi donné 16,7 g de laitier, titrant 66 % TiO_2 , et 1,1 g de fonte, représentant 20 % du fer présent initialement dans le minerai.

Même sans fondant, la masse est fondue à 1500° : nous sommes donc à la température de fusion de l'ilménite, et le laitier s'est formé avec utilisation des impuretés non ferreuses du minerai. L'intérêt de cette remarque porte, évi-

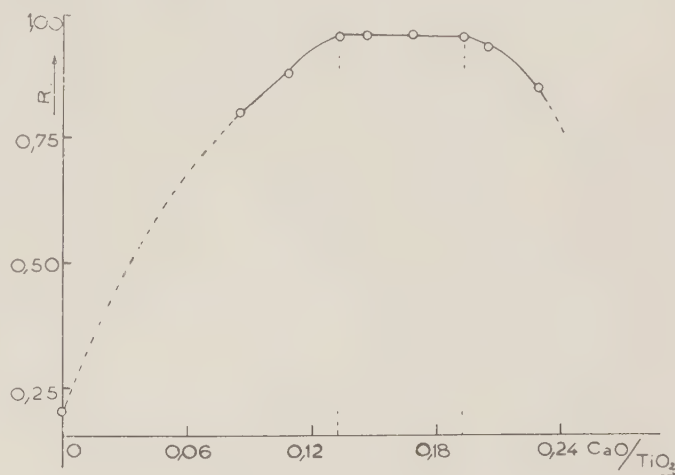


Fig. 8.

demment, sur les ilménites les plus pauvres en titane, dont les impuretés sont ainsi utilisées et permettent un enrichissement notable du minerai en oxyde TiO_2 .

Cette utilisation des impuretés pour la formation du laitier aux températures élevées, fait que la proportion du fondant optimum est relativement faible.

— existence d'un rendement maximum au lieu d'un palier de rendement, ce qui implique deux limites pour le rapport massique de $\frac{\text{CaO}}{\text{TiO}_2}$: 0,13 et 0,18.

En s'écartant de la limite supérieure, le laitier devient de plus en plus dur et se sépare mal, phénomène lié sans doute à un accroissement de la viscosité : les grains de la fonte y adhèrent fortement. La détermination exacte de cette partie de la courbe s'en trouve entravée.

La comparaison des diagrammes relatifs au système $\text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ d'une part, et $\text{TiO}_2 - \text{CaO}$ d'autre part, permet d'interpréter le comportement différent du laitier sodique et calcique. En effet, entre 1200 et 1400°, le binaire sodique révèle une phase liquide unique pour un vaste domaine de concentration. Par contre, à 1500°, le binaire calcique ne permet l'existence d'une phase liquide unique que pour une zone de concentration très limitée, voisine de l'eutectique formé par TiO_2 et CaO , TiO_2 . Une élévation de la concentration en CaO amène le point figuratif du mixte dans le domaine de coexistence du titanate CaO , TiO_2 avec une phase liquide.

Température.

Les expériences sont faites en utilisant le mélange optimum, soit le rapport $\text{CaO}/\text{TiO}_2 = 0,13$.

La variation de rendement de séparation du fer est traduite par la courbe de la figure 9. Son allure est la même que pour le carbonate de sodium.

L'intervalle de température en dehors duquel la séparation n'est pas possible est compris entre 1400 et 1600° environ. Le rendement s'élève jusqu'à 0,97, valeur limite atteinte à 1460° et se maintient jusqu'à 1530°. Ce domaine de température optimum est moins étendu que pour le laitier sodique.

A des températures trop élevées, on observe dans le laitier une perte sensible en titane, qui est retenu par la fonte. Cette perte s'élève à 6 % de TiO_2 total du minerai à 1570° .

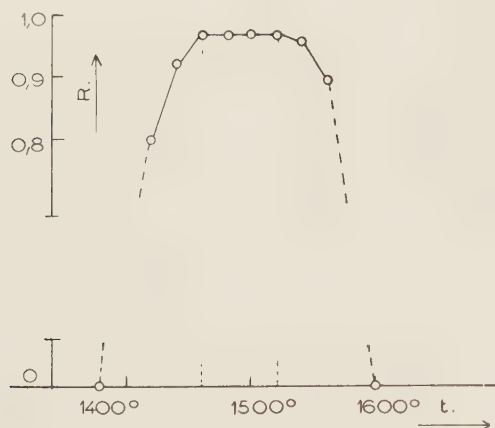


Fig. 9.

La teneur en TiO_2 du laitier passe ainsi de 83,5 % à 1480° à 76,5 pour 1570° .

Durée de chauffe.

Nous avons déjà vu, dans le cas du laitier sodique, que pour une température de régime donnée, le rendement maximum ne se maintient pas si la chauffe est prolongée suffisamment; la chute du rendement est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Appréciable déjà à 1370° pour le laitier sodique, il s'amplifie beaucoup pour le laitier calcaïque à 1500° . Voici, à titre d'exemple, le tableau n° V,

TABLEAU V.

Durée de chauffe	40	90
g. de laitier pour 100 g. d'ilménite.	71,0	67,6
Fe %	3,5	5,0
Fe g.	2,48	3,6
TiO_2 %	78,5	82,0
R _{Fe}	0,92	0,86

des résultats, concernant le laitier calcaïque, formé à 1500° , à partir de l'ilménite sénégalaise, pour une durée de chauffe 40 et 90 minutes, avec un mélange de rapport massique $\text{CaO}/\text{TiO}_2 = 0,17$.

Le rendement passe de 0,92 à 0,86 pour les temps respectifs de 40 et 90 minutes. Corrélativement, la masse du laitier diminue de 71 à 67,6 g quand sa teneur relative en TiO_2 augmente.

C'est encore un exemple de phénomène perturbateur, déjà rencontré, et qui est lié à la réduction du laitier.

c) Fusion réductrice d'ilménite en présence de carbonate de baryum.

La magnésie et l'alumine étant particulièrement défavorables, en raison du domaine de température trop élevé qu'elles nécessitent, nous avons choisi la baryte, mise en œuvre comme carbonate. Des difficultés se sont présentées tout d'abord. La fonte se trouve disséminée en granules, de grosseur très variable, dans tout le laitier. Une telle dispo-

sition est préjudiciable à une analyse de l'ensemble. La trempe fait disparaître partiellement ce phénomène; on s'assure de l'absence de grains de fonte dans le laitier, en broyant légèrement ce dernier. Les grains de fonte résistent et peuvent être séparés, par voie magnétique ou par tamisage.

La fusion réductrice de l'ilménite en présence d'oxyde de baryum ne présente aucune particularité. C'est un cas analogue à la formation du laitier sodique, mais dans des conditions moins avantageuses. Voici seulement les conclusions pour l'ilménite d'Arcachon :

1. Il existe, comme avec le laitier sodique, une limite à la séparation pour un rapport massique BaO/TiO_2 en deçà duquel le laitier ne se forme pas. De plus, ici encore le degré de séparation du fer est limité : 0,98, atteint pour un rapport BaO/TiO_2 de 0,45, soit 18 parties de carbonate p. 100 d'ilménite à 30,0 TiO_2 %.

2. Le domaine de température utilisable est très étroit, de 1430 à 1480° .

3. Le laitier obtenu dans des conditions optima est à 60 g TiO_2 %, titre inférieur à celui du laitier calcaïque (83,5) et sodique (74).

Cependant le rendement d'extraction du titane est toujours très élevé.

CHAPITRE IV

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS PRATIQUES DE FUSION

a) Allure des courbes.

Nous avons déterminé jusqu'à présent les conditions de réalisation de la séparation du laitier et de la fonte, par une étude systématique de l'influence des divers facteurs : nature de l'ilménite et du fondant, température et durée de la chauffe, proportions des corps réagissants et autres conditions liées au mode opératoire.

La variation du rendement de la séparation, en fonction de ces facteurs, nous a permis de fixer quantitativement l'évolution du système considéré, sans expliquer cependant l'influence des divers facteurs sur le rendement.

Les courbes obtenues sont analogues, mais les points singuliers se déplacent. Dans le cas le plus général, les courbes de rendement, schématisées par la figure 10 ci-dessous, présentent cinq parties bien délimitées :

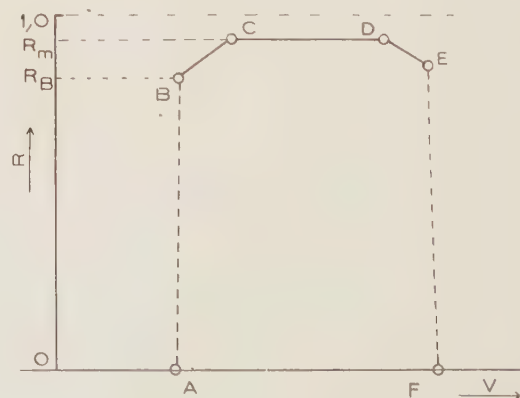


Fig. 10.

1. Un palier CD, correspondant au maximum de rendement de séparation du laitier, qui avoisine toujours l'unité.

2. Deux parties, encadrant l'intervalle AF pour lesquelles la séparation ne se fait pas, rendement nul.

3. Deux zones intermédiaires restreintes AC et DF. Dès que la séparation des deux couches liquides intervient, le rendement prend brusquement une valeur élevée passant de O (point A) à R_B (point B), puis il monte lentement à sa valeur optimum qui se conserve dans un assez large intervalle de la variable portée en abscisse. Puis il commence à baisser (DE) et s'annule aussi brutalement qu'il s'est établi (F). Les modifications de la courbe de rendement dans les différentes régions considérées s'expliquent par l'influence sur la séparation d'un ensemble de facteurs très différents : fusibilité, viscosité, diffusion entre les phases liquides, changement de composition du laitier.

En vue d'expliquer les particularités essentielles, nous avons précisé le degré d'oxydation du titane dans le laitier en fonction de la température et du temps de travail, et recherché les causes de la présence du fer dans le laitier pour les conditions de travail correspondant au rendement maximum.

b) Degré d'oxydation du titane dans le laitier.

Son but était d'expliquer les causes d'épaississement du laitier et son influence sur le rendement, c'est-à-dire la partie droite de la courbe DEF.

Remarquons que la partie gauche, CBA, est facile à comprendre; elle résulte des conditions minima (proportion du fondant, température, temps) de la formation d'un laitier et d'une fonte liquide suffisamment fluide.

Le degré d'oxydation du titane est déterminé par perte de poids du produit initial chauffé dans le four avec le fondant seul. On se place donc dans les conditions de réduction les plus modérées : seule intervient l'atmosphère réductrice du milieu dans lequel les fusions sont effectuées. Le produit mis en jeu est l'oxyde TiO_2 pur, on en mélange avec du carbonate de sodium ou du carbonate de calcium, dans les proportions optima d'élaboration du laitier.

Température.

La perte de poids, pour une durée de chauffe 30 minutes, reste très faible jusqu'à 1300° pour les trois produits mis en jeu (fig. 14); elle augmente plus vite jusqu'à 1400° , reste fixe

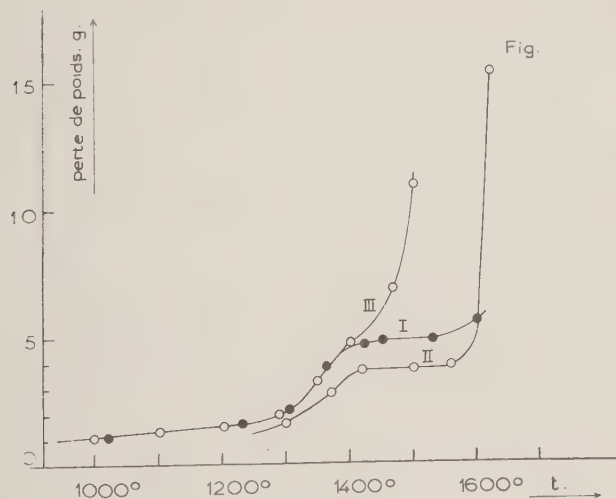


Fig. 14.

au delà pour TiO_2 seul (I) et pour le laitier calcique (II) jusqu'à 1580° , puis augmente pour ce dernier seulement. Le laitier sodique subit une élévation brutale de la perte de poids, sans palier préliminaire (III), marquée dès 1400° .

Il est remarquable que la température séparant les deux

régimes de perte de poids pour les deux laitiers est aussi celle au delà de laquelle le laitier ne se forme plus. Ce dernier phénomène s'explique alors par une réduction trop poussée qui élimine la totalité de l'oxyde TiO_2 et par une disparition plus ou moins complète de l'oxyde du fondant. Des expériences séparées faites à ces températures avec le carbonate de sodium seul n'ont en effet laissé aucun résidu.

On retrouve ici la différenciation du comportement en atmosphère réductrice des laitiers, sodique et calcique; ces derniers étant les plus stables.

Durée de chauffe.

La figure 12 représente les courbes de la perte de poids à

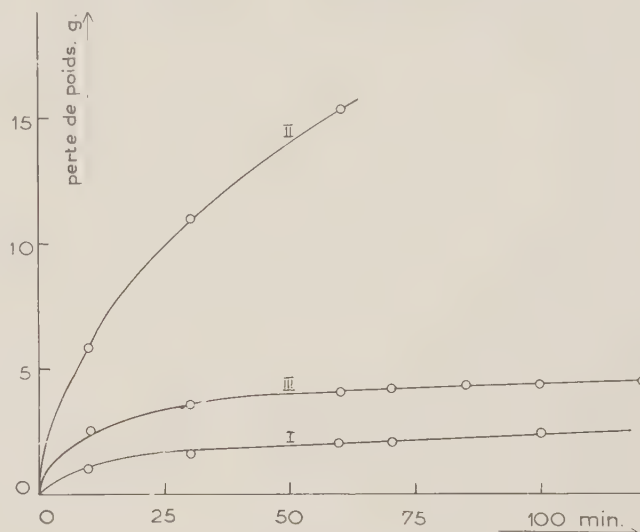


Fig. 12.

température constante, en fonction du temps. Pour le laitier sodique, cette perte, négligeable à 1200° (I) devient importante à 1500° (II), alors qu'elle reste encore relativement faible pour le laitier calcique (III). Par ex., en une heure, la perte n'est que de 2,5 g % TiO_2 pour le laitier sodique à 1200° , elle dépasse 49 g % TiO_2 à 1500° ; la perte pour le laitier calcique n'est encore que 5 g % à cette dernière température.

La variation, assez considérable, du rendement de séparation du fer avec la température, mise en évidence, précédemment, s'étend donc au temps. Par suite, une chauffe prolongée peut être défavorable à température suffisamment élevée. La réduction atteint un degré tel que le laitier ne se forme plus.

La nature du fondant est ainsi essentielle pour fixer les conditions de travail, et ces conditions dépendent de la stabilité du laitier dans le milieu réducteur mis en jeu.

c) Causes de la présence du fer dans le laitier.

Nous avons montré que le laitier contient toujours du fer, même dans les conditions optima de séparation. De plus, la teneur en fer du laitier est à peu près indépendante de la nature de l'ilménite et de celle du fondant, pour une même charge et les mêmes conditions opératoires.

En variant les conditions expérimentales, nous avons été amené à considérer que le passage du fer dans le laitier n'est pas dû à un phénomène chimique.

Des expériences variées et répétées nous permettent une appréciation nette sur cette question : composition du laitier, — présence d'éléments étrangers, ceux apportés par l'ilménite par exemple — rapport massique laitier/fonte, n'ont aucun rôle.

Par contre, incontestablement, de phénomènes physiques sont en cause : diffusion surtout.

— En effet, la teneur en fer du laitier augmente lorsque la solidification est faite plus lentement. Ainsi, à 1360° pour une durée de chauffe 10 min., l'ilménite sénégalaise donne un rendement de séparation du fer qui s'abaisse de 0,98 pour la trempe dans l'eau froide à 0,91 pour un refroidissement très lent (45 min. pour passer de 1360° à 1000°) (fig. 13 c. I).

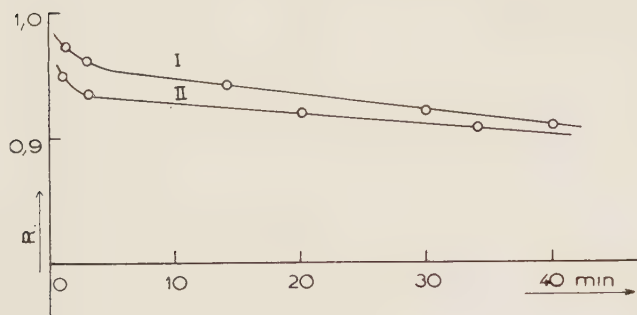


Fig. 13

La même figure porte la courbe traduisant les résultats obtenus avec le laitier sodique à 1200° et 30 min. de chauffe (c. II). Elle a la même allure que celle à 1360°.

— Le fer est inégalement réparti dans le laitier. Sa teneur passe ainsi de 2 % dans la partie qui touche la fonte, à 0,8 pour celle qui en est la plus éloignée.

— Par ailleurs, la teneur en fer augmente, dans les mêmes conditions opératoires, même charge notamment, avec le diamètre du creuset. Cela souligne encore l'intervention de la diffusion entre les liquides, qui est d'autant plus importante que leur surface de contact est plus étendue.

De plus, un faible entraînement mécanique n'est pas possible à éviter.

En résumé, température, durée de fusion, nature du fondant, vitesse de séparation des deux liquides, fonte et laitier sont les facteurs qui dominent cette extraction du titane par fusion *réductrice sélective* des ilménites.

Le but final de cette étude est de déterminer dans quelles limites il y a obligation de se placer pour obtenir un laitier de qualité. Nous considérons, au point de vue pratique, comme tel, un laitier exempt de fer, d'une richesse maximum en titane, et de propriétés chimiques et physiques qui permettent une extraction facile du titane.

La première nécessité pour que ces trois conditions se trouvent réunies est que la séparation du laitier et de la fonte soit parfaite.

Nous avons laissé de côté jusqu'à présent les conclusions pratiques du problème, pour ne considérer que les conditions et le mécanisme de la fusion.

Voici maintenant une comparaison de différents laitiers obtenus dans les conditions optima d'élaboration.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau n° VI, présenté ci-dessous.

En résumé :

1. L'étude de fusion réductrice d'ilménite, en présence d'un fondant alcalin ou alcalino-terreux, établit la possibilité de séparation du fer et du titane. Il indique, de plus, les

conditions à mettre en œuvre pour réaliser cette extraction d'une manière efficace.

Les quatre ilménites examinées se comportent d'une manière analogue ; elles donnent un laitier riche en titane et très pauvre en fer.

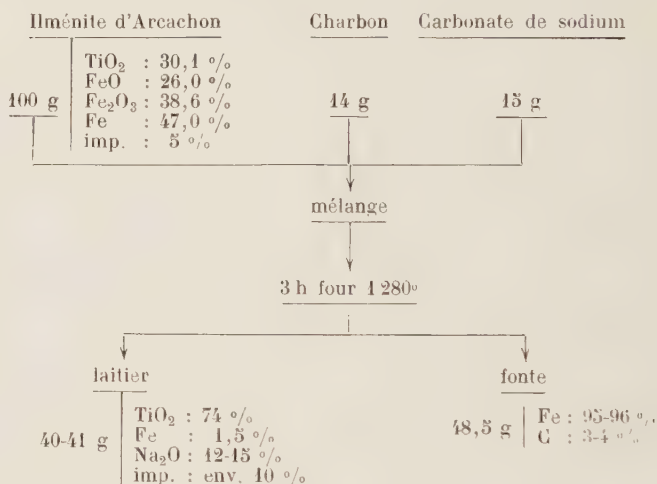
2. La concentration en titane du laitier, dépend des quantités des corps étrangers additionnés : ainsi le laitier calcique est le plus intéressant, celui du baryum le moins. Les teneurs en TiO_2 dans ces deux cas extrêmes sont : 83,5 et 60 %. Le laitier sodique est intermédiaire : 74 g TiO_2 %.

L'extraction du titane est cependant dans les trois cas pratiquement complète.

3. La teneur en fer est sensiblement la même et varie entre 1-2 % suivant le minéral. Cette teneur peut être diminuée encore par fusion de plus grandes quantités du minéral et par coulée du laitier liquide.

4. La température de travail est nettement plus élevée pour le laitier calcique et barytique ; elle est relativement basse pour le laitier sodique et, de plus, son domaine utilisable est le plus étendu. Le carbonate de sodium a donc une supériorité quant à la facilité du travail et sa surveillance.

A titre d'exemple, voici un schéma du bilan des entrées et des sorties, d'une des expériences conduite dans les conditions optima, mais avec une quantité de minéral plus importante :



BIBLIOGRAPHIE.

- (1) GREGOR, *J. Phys. Chem. Nat.*, 1791, 39, 72.
- (2) KLAPROTH, *J. Miner.*, 1796, 2, 43.
- (3) J. E. BOOGE, *U. S. P.* 2183365, 1939.
- (4) B. D. SAKLALWALLE et H. E. DUNN, *U. S. P.* 4911396, 1933.
- (5) L. PELLEREAU, M. JACNART et G. de BRIS, *B. F.* 663068, 1928.
- (6) H. H. BUCKMAN, *U. S. P.* 1396924, 1921.
- (7) E. JUNKER, *Z. f. Ann. u. Allg. Ch.*, 1936, 97, 228.
- (8) H. WARTENBERG, H. RAUSCH et B. SARAN, *Z. f. Ann. u. Allg. Ch.*, 1937, 230, 258.
- (9) H. WARTENBERG et PROPHET, *Z. f. Ann. u. Allg. Ch.*, 1932, 208, 373.
- (10) E. N. BUNTING, *Bur. St. J. R.*, 1943, 11, 749.
- (11) E. N. BUNTING, *Bur. St. J. R.*, 1943, 11, 719.
- (12) G. CHAUDRON et GARVIN, *Comm. au VII^e Congrès de Ch. Ind.*, 1927.
- (13) L. SARVER et M. KOLTHOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 2902.
- (14) H. GINSBERG, *Z. An. Ch.*, 1932, 209, 105.

TABLEAU VI.

Laitier	Sodique	Calcique	Barytique
R. opt. oxyde (fond.)	0,24	0,45	0,45
TiO_2			
Intervalle de température utilisé	1200-1320°	1460-1530°	1440-1460°
% Fe	1,2-2	1,2-1,9	1,8-2,5
% TiO_2	74-76	80-83,5	58-61

Étude des laitiers à haute teneur en titane,

Introduction.

La fusion réductrice au charbon de l'ilménite en présence d'un fondant alcalin ou alcalino-terreux permet la séparation du fer et du titane (*). Elle est basée sur la formation d'une fonte rassemblant pratiquement tout le fer et l'élaboration d'un laitier rassemblant tout le titane contenu dans le minerai. Ce laitier contient de plus l'oxyde du fondant mis en œuvre comme carbonate, à la volatilisation près, et presque quantitativement tous les constituants non ferreux du minerai.

L'étude quantitative de la fusion réductrice de l'ilménite, tout en précisant les conditions de la formation du laitier, est insuffisante pour fixer la nature et la composition de ce dernier; cependant, les propriétés chimiques et physiques du laitier déterminent sa qualité qui dépend des conditions d'élaboration. Notre étude de la réactivité du laitier dans l'acide sulfurique, ainsi que son examen aux rayons X permet de combler cette lacune. Elle révèle une différenciation, qui ne peut provenir que d'un changement de nature chimique ou éventuellement physique.

I. — Le mode et les conditions d'attaque sulfurique du laitier titanifère sont examinés tout d'abord. Ils nous servent ensuite de base pour l'étude du laitier.

II. — Puis l'influence du mode d'élaboration du laitier sur la solubilisation du titane par attaque sulfurique fait l'objet d'une étude critique. Ce problème n'a jamais été abordé expérimentalement; il a un double but:

— recherche de la variation de la composition du laitier suivant son traitement par fusion réductrice; la différence de solubilisation des constituants du laitier sert de base à ce travail;

— détermination de la qualité du laitier, suivant sa réactivité dans l'acide sulfurique, et fixation des possibilités pratiques d'utilisation d'un tel procédé pour l'extraction du titane d'ilménite.

III. — L'examen aux rayons X des laitiers et de ses constituants, comme nous le montrerons, permet, dans une certaine mesure, de préciser ou confirmer les résultats obtenus dans les chapitres précédents.

Ce travail se termine par les conclusions que l'on peut tirer de l'ensemble de cette étude.

CHAPITRE I.

ÉTUDE SUR L'ATTAQUE DES LAITIERS TITANIFÈRES PAR L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ.

L'attaque du laitier par l'acide sulfurique convertit le titane en sulfate de titanyle (TiOSO_4), soluble dans l'eau. L'attaque sulfurique de l'ilménite donne le même corps. Ce sel cristallise sous forme de dihydrate: $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les conditions de conversion du titane sont très variées, suivant l'état dans lequel se trouve l'oxyde TiO_2 . La réaction est souvent très complexe; divers facteurs interviennent. Il nous a paru indispensable de les déterminer au préalable pour le laitier titanique, afin de pouvoir fixer un mode opératoire donné pour l'étude à suivre.

(*) A. CHRÉTIEN, W. FREUNDLICH, *C. R.*, t. 233, p. 443-445, 1951; W. FREUNDLICH, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 490.

Mode opératoire.

La matière première est le laitier sodique d'ilménite sénégalaise. 50 g de laitier, pulvérisés et passés au tamis 150, sont traités par l'acide sulfurique. La réaction se fait dans un bécber en pyrex, logé dans un vase de plomb chauffé au bain de sable.

Les opérations suivantes se succèdent: acide porté à la température choisie, addition du laitier en une fois, arrêt du chauffage, agitation à la main jusqu'à épaississement de la masse, abandon de la masse à l'étuve (130-150°) pendant 42 heures, refroidissement, puis addition d'eau pour solubilisation du titane avec agitation mécanique pendant trois heures en maintenant la température vers 65°, filtration, analyse de la solution (Ti, Fe, SO_4H_2 total) par la méthode habituelle. Le rendement de la solubilisation du titane est:

$$R = \frac{\text{TiO}_2 \text{ dans la solution}}{\text{TiO}_2 \text{ dans le laitier}} \times 100.$$

Proportion d'acide.

L'acide sulfurique utilisé a une densité de 1,785. Le rendement en titane solubilisé s'élève avec la proportion d'acide sulfurique, puis reste fixe pour s'abaisser légèrement ensuite. Les résultats sont traduits graphiquement en utilisant le rapport massique acide/ TiO_2 , présent dans le laitier (fig. 1). Un rendement maximum, soit 67 %, est atteint pour un rapport voisin de 2,4.

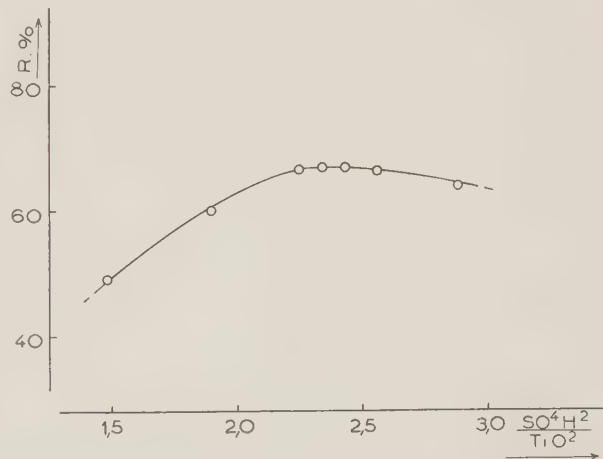


FIG. 1.

La réaction est fortement exothermique; la température monte brusquement à 190° et s'y maintient pendant toute la durée du dégagement gazeux qui précède l'épaississement de la masse, soit 4-5 minutes, puis elle baisse lentement à 130° jusqu'à mise à l'étuve après 20 minutes.

Concentration de l'acide.

La concentration de l'acide sulfurique se répercute beaucoup sur l'allure de l'attaque: l'élévation de température due au caractère exothermique de l'attaque s'atténue en

même temps que la concentration diminue ; en conséquence, la réaction se ralentit. D'autre part, le rendement en titane dissous varie peu dans le domaine des concentrations étudiées : 64 et 67 % pour une densité respective de 1,61 et 1,79. Au delà de 1,82, la violence de la réaction fait déborder la masse.

Dans l'ensemble, la concentration de l'acide doit être moyenne, soit une densité de 1,478 à 1,810.

Température initiale de l'acide.

La température maximum atteinte par la réaction varie notablement avec celle du début qui correspond à l'introduction du laitier : de 120° à 190° (ébullition), quand la température initiale passe de 100° à 145°.

Corrélativement, le rendement du titane en solution augmente d'abord puis reste fixe, et cela dès une température initiale de 120°.

Temps de séjour de la masse dans l'étuve.

La masse résultante de l'attaque du laitier donne un rendement de solubilisation différent si elle est épuisée immédiatement ou après un certain temps ; le rendement en titane dissous passe ainsi de 58 à 67 % après 16 heures. Il ne varie plus au delà et se retrouve sensiblement après 64 heures.

Il s'agit, pensons-nous, d'une continuation dans la masse de la réaction d'attaque devenue paresseuse. L'aboutissement à un rendement limite est conforme à cette interprétation. La courbe de la figure 2 représente la variation du rendement en fonction du temps.

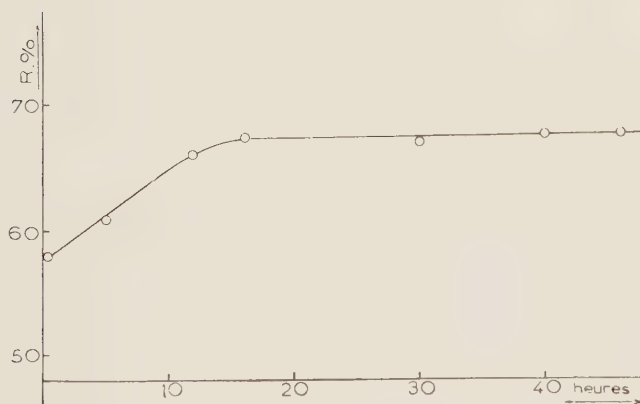


Fig. 2.

Concentration finale de l'acide.

C'est l'acidité de la solution obtenue après la dissolution de la masse d'attaque par l'eau qui est en cause ici. Le rendement de solubilisation du titane varie légèrement. Par exemple, il est de 67,5 pour une solution finale, titrant 400 g SO_4H_2 par litre et seulement 64,5 % pour 460 g SO_4H_2 par litre.

Il y a intérêt à diluer le moins possible pour réduire le volume en jeu et empêcher l'hydrolyse possible du sulfate de titanyle, mais sans atteindre cependant une concentration finale qui entraînerait une baisse appréciable du rendement. Elle est observée déjà à partir d'une solution titrant 600 g SO_4H_2 par litre.

Remarques.

1. Le mode opératoire d'attaque du laitier précédemment décrit a été modifié pour déterminer dans quelle mesure il peut influer sur le rendement de solubilisation.

a) Au lieu de préchauffer l'acide et d'y introduire le laitier, ces deux parties sont mélangées à froid, puis le tout est chauffé.

La réaction d'attaque n'est plus spontanée. Une chauffe prolongée est nécessaire à la température d'ébullition du mélange pour arriver au rendement optimum. Par ailleurs, ce rendement n'est pas augmenté.

La totalité du laitier avec la moitié de l'acide nécessaire sont préchauffés à 140°, puis le reste de l'acide est ajouté en une fois. La réaction est spontanée, mais le rendement reste le même.

Ces deux variantes n'apportent donc aucun avantage.

2. A titre de comparaison, nous avons effectué une attaque d'un titanate naturel (ilménite sénégalaise) suivant le même mode opératoire que pour le laitier, en tenant compte de l'acide sulfurique nécessaire à la formation du sulfate de fer. Le rendement de solubilisation du titane s'élève à 85 %.

Cette étude préalable fait apparaître la possibilité d'utilisation du laitier titanifère pour solubiliser le titane comme sulfate IV.

Le rendement de solubilisation du titane par attaque sulfurique est inférieur pour le laitier à celui donné par un titanate naturel, l'ilménite.

Mais d'autres expériences nous ont révélé que les conditions d'élaboration du laitier modifient profondément sa réactivité dans l'acide sulfurique et, par suite, sa solubilisation.

Il était donc indiqué de rechercher les raisons de cette variation, dans le but de déterminer les conditions d'élaboration du laitier qui élèvent le rendement de solubilisation, pour un mode d'attaque déterminé.

CHAPITRE II

INFLUENCE DES CONDITIONS D'ÉLABORATION DES LAITIERS TITANIFÈRES SUR LA SOLUBILISATION DU TITANE PAR ATTAQUE SULFURIQUE

Attaque de l'oxyde de titane.

L'oxyde de titane est le principal constituant des laitiers. On sait que ce corps chauffé à température élevée est très peu soluble dans l'acide sulfurique concentré. Il a paru intéressant d'étudier sa solubilisation en fonction de la température dans les conditions d'élaboration des laitiers.

L'oxyde TiO_2 est chauffé pendant 1 heure à diverses températures, allant de 1200° à 1500° dans les conditions réductrices du four. L'attaque se fait comme précédemment.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU I.

Température	1200°	1280°	1320°	1360°	1500°
r. at. $\frac{\text{O}}{\text{Ti}}$	4,90	4,88	4,80	4,76	4,68
$\text{R}\text{N}\text{O}_3$	9,0	10,0	19,4	20,0	36,0

Le rendement de la solubilisation très faible jusqu'à 1300° augmente ensuite notablement avec la température. Il passe de 10 TiO_2 % à 36 pour 1280° et 1500° respectivement.

En résumé, le rendement de solubilisation du titane tend à augmenter avec le degré de réduction de l'oxyde TiO_2 .

Attaque du laitier sodique.

Quatre facteurs sont examinés : température — durée de chauffe — vitesse de refroidissement — recuit.

Pour chacun, l'étude comporte deux parties : préparation, puis attaque du laitier.

Le préparation du laitier fait l'objet d'une surveillance particulière, afin d'opérer dans des conditions imposées quant à la marche de la température pendant l'échauffement et pendant le refroidissement. Le système thermique utilisé permet cette maîtrise et ce contrôle.

Les autres manipulations sont conformes à la marche décrite dans le mémoire précédent. De plus, le laitier broyé au mortier est passé au tamis 450 ; le refus, qui est abandonné, représente 1 g % environ.

En plus du rendement en titane passé en solution, une autre donnée est utilisée : le pourcentage d'insoluble. Elle sert de recouplement et s'est révélée très utile.

L'étude est faite d'abord en détail avec le laitier obtenu à partir d'ilménite sénégalaise. Ensuite nous étudions le laitier synthétique, obtenu à partir du mélange TiO_2 — Na_2O , en vue de déterminer l'influence des impuretés présentes dans le minéral.

Laitier d'ilménite sénégalaise.

Température.

Une série d'expériences a été faite pour le même mode opératoire, à l'exception de la température de régime qui est maintenue fixe : durée d'échauffement 50 min jusqu'à 1400° ; durée de passage de 1400° à la température de régime : 40 min ; durée de la « cuisson » 60 min ; refroidissement naturel du four par coupure du courant de chauffe.

Les températures extrêmes sont 1200° et 1380° ; elles couvrent donc tout l'intervalle utilisable.

La teneur en titane du laitier se maintient toujours aux environs de 73 TiO_2 %. Elle est abaissée au-dessous de 70 % pour l'expérience à 1380°, car la séparation du laitier devient difficile.

Le laitier est attaqué suivant les conditions optima déterminées dans le chapitre précédent.

Le rendement de solubilisation du titane, en fonction de la température, est d'abord fixe puis il baisse : 70 TiO_2 % de 1200° à 1290° ; 66 à 1310°, 60 à 1380°. La courbe a deux parties bien distinctes (fig. 3). Ce résultat est confirmé par la variation de poids de l'insoluble.

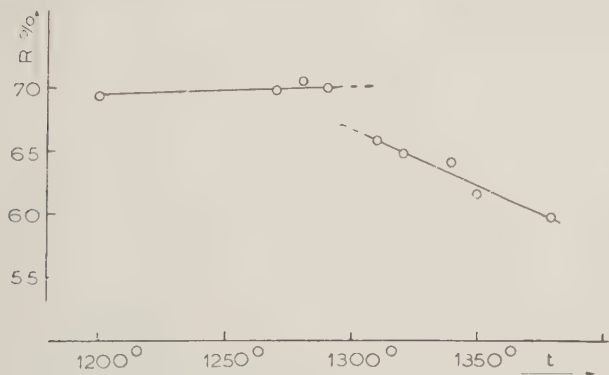


Fig. 3.

Il y a donc une discontinuité dans ces deux courbes pour la même température : $1300^\circ \pm 10^\circ$. Elle peut être attribuée à une modification du laitier ; cette modification peut être de nature physique ou chimique.

La modification ainsi révélée se traduit d'ailleurs par divers autres caractères qualitatifs, aspect du laitier pulvérisé notamment : il est gris clair jusqu'à 1300°, puis se fonce de plus en plus et devient noir quand on se rapproche de la limite atteinte pour la « cuisson ».

Corrélativement, la solution après l'attaque passe du jaune-verdâtre pour 1300° au violet de plus en plus foncé. Ces deux caractères sont liés à la réduction du laitier (présence de l'ion Ti^{3+}).

De plus, la cristallisation du laitier paraît différente, même à l'œil nu, de part et d'autre de 1300° : aiguilles fines en deçà, losanges tronqués brillants au delà (photos 1, 2, v. page 658).

Enfin on peut rapprocher de ces observations le fait que l'oxyde TiO_2 dans son système avec Na_2O présente un point de transformation à 1300° correspondant à l'équilibre : rutile-brookite (ref. 4) ; (Nous y reviendrons plus loin dans l'étude des laitiers aux rayons X).

Cependant, il ressort bien de ces expériences que la température d'élaboration du laitier doit rester inférieure à 1300°.

Durée de chauffe.

Les conditions de travail sont celles fixées antérieurement ; seule, la température de régime varie d'une série d'expériences à une autre ; pour une même série, la durée de chauffe à cette température varie de 10 à 180 min.

Le rendement de solubilisation du titane augmente d'abord avec la durée de chauffe, puis il diminue, passant par un maximum, qui décèle donc une durée de chauffe optimum (fig. 4). Le résidu de dissolution suit relativement les

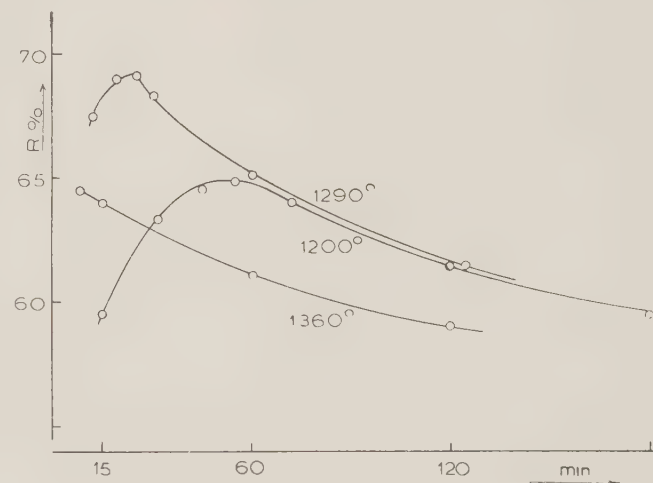


Fig. 4.

mêmes variations que la perte de poids. Le phénomène, comme les courbes le montrent, se retrouve à toutes les températures considérées. Mais la durée de chauffe optimum diminue quand la température augmente, et le rendement maximum s'élève. Ainsi, cette durée passe de 52 à 25 min de 1220° à 1290°, et n'est pas décelée à 1360°. Le rendement respectif est de 70 et 80 TiO_2 %. Pour 1360°, le rendement de solubilisation s'élève toujours lorsque la durée de chauffe diminue. Il atteint 69 TiO_2 % environ après 8 min, ce qui reste certainement inférieur au maximum possible.

Le maximum de solubilisation est très accentué. Si l'on s'écarte dans un sens ou dans l'autre de la durée de chauffe optimum, le rendement baisse fortement. Par ex. à 1220°, il tombe à 53 TiO_2 % pour 15 min de chauffe et retrouve cette valeur pour 3 h.

La chute de rendement de part et d'autre du maximum est plus accentuée lorsque la température s'élève. Ainsi, l'on

tombe de 80 à 59 TiO_2 % à 1290° en réduisant la durée de chauffe de 25 à 8 min ou en l'augmentant à 76 min.

naturel du four, qui est donc rapide, par coupure du courant de chauffe. Les autres vitesses ont été atteintes en diminuant



Photo 1.

Tout se passe comme si la cuisson entraînait la formation d'un produit plus difficilement attaqué par l'acide sulfurique, formation plus rapide quand la température de cuisson est plus élevée. Apparemment, la durée de chauffe a un rôle

progressivement l'intensité du courant de chauffe, de manière à avoir une chute de température régulière.}

Entre ces limites, le rendement de solubilisation du titane diminue rapidement tout d'abord, puis lentement (fig. 5). Il



Photo 2.

analogue à celui d'une élévation de température au-dessus de 1300° . Cela ne prouve pas que les deux actions soient liées et que le phénomène soit dû à la même cause.

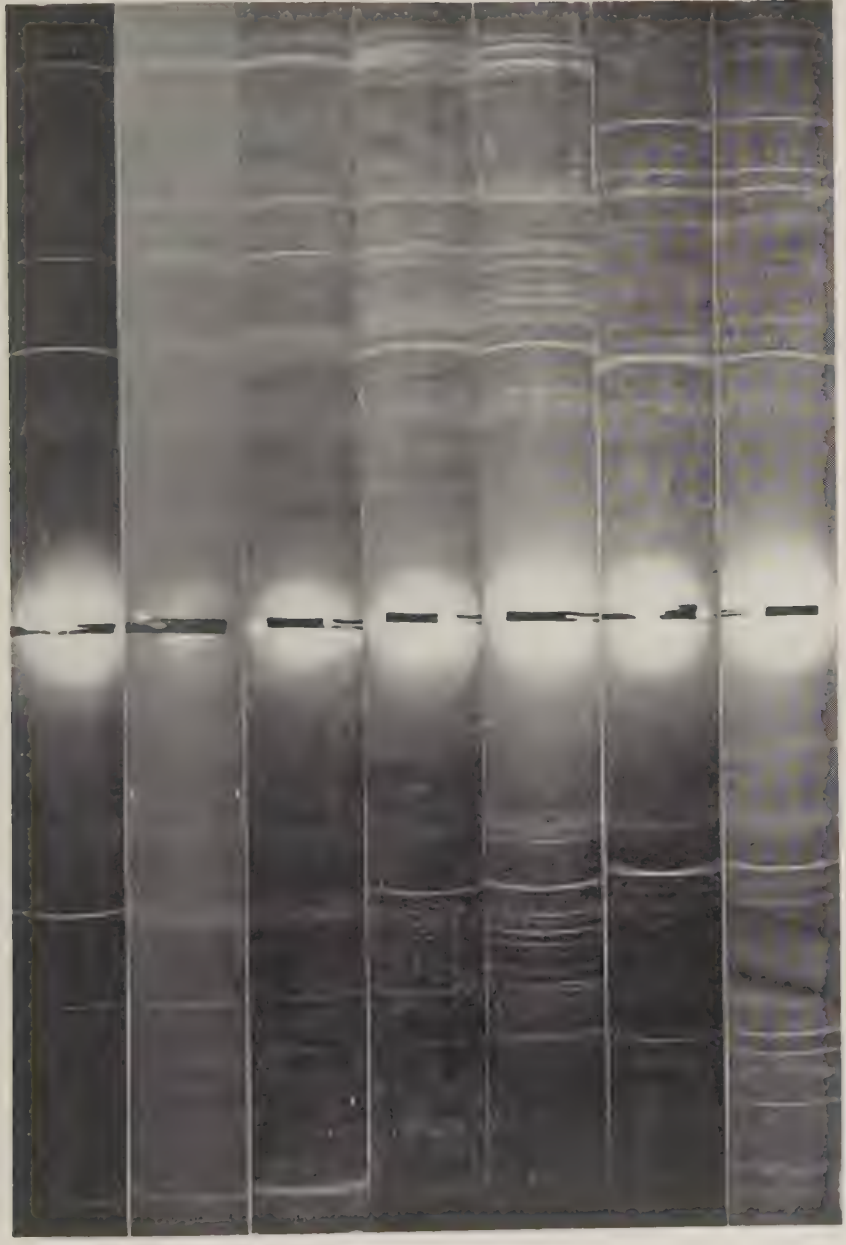
Vitesse de refroidissement.

Elle a été variée de 3 à 50 min, pour passer de 1220° à 900° . La plus petite vitesse correspond au refroidissement

passé de 66 à 60 TiO_2 % quand la vitesse de refroidissement monte de 3 min à 20 min ; puis atteint 57 pour 45 min. Le résidu de dissolution s'élève corrélativement.

Une trempe du laitier par immersion dans l'eau froide du creuset sorti du four à 1220° , donne le plus grand rendement de solubilisation : 69 TiO_2 %.

Par ailleurs, l'attaque sulfurique, caractérisée par l'épaississement du laitier, se fait moins bien si le refroidissement du laitier a été prolongé.



1) rutile TiO_2 pur.

2) 1 200°.

3) 1 280°.

4) 1 360°.

5) 1 400°.

6) 1 500°.

7) 1 600°.

Diagrammes des laitiers calciques



8) TiO_2 , CaO .

9) Laitier synthétique (1800°) 10 minutes.

10) » » » 80 minutes

11) » d'film séché. » 45 minutes

Diagrammes des laitiers sodiques
(film. nég.).

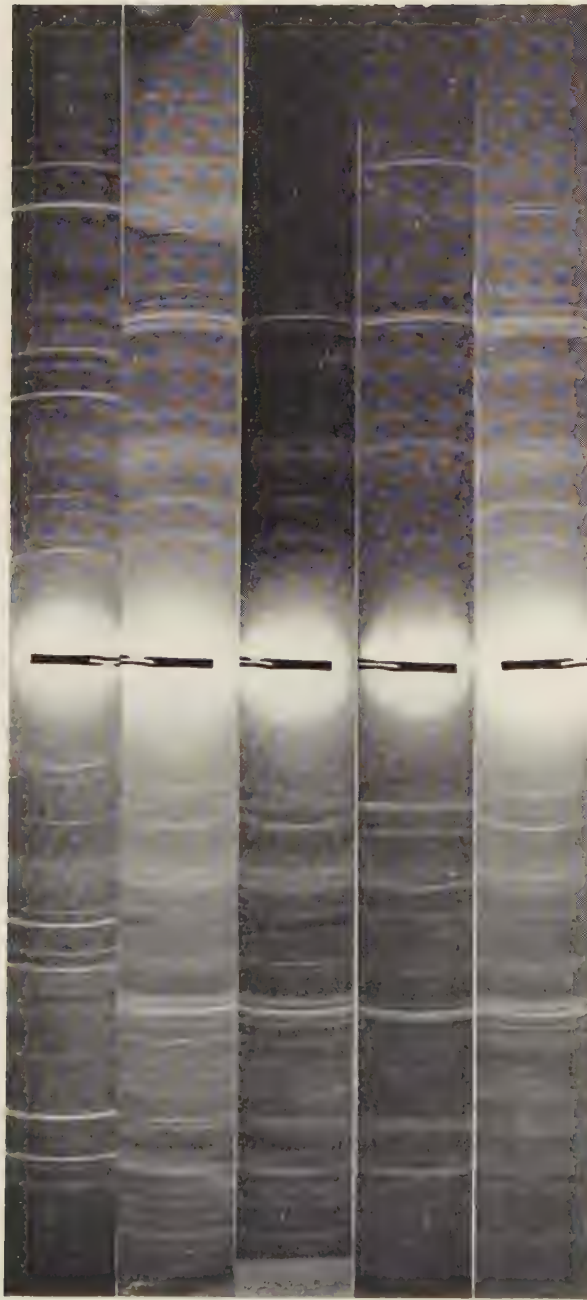
1) 3 TiO_2 , Na_2O .

2) laitier : 1200°.

3) » : 1200°.

4) » : 1360°.

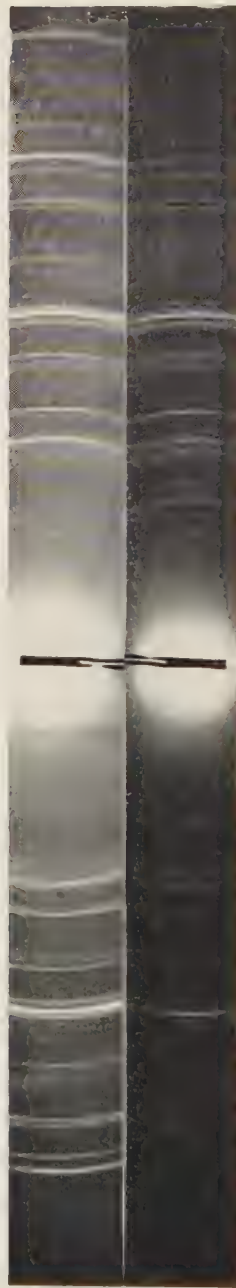
5) » : 1360°, puis recuit à 1200°.



Laitiers sodiques obtenus à 1200°.

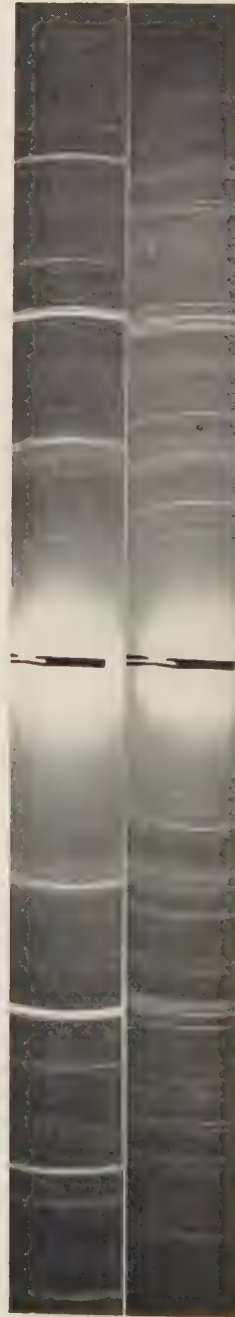
6) durée de chauffe : 45 minutes.

7) durée de chauffe : 180 minutes.



8) refroidissement par trempa

9) refroidissement très lent



Ces caractères semblent liés à une question de grosseur des cristaux.

La solidification du laitier obéit aux mêmes lois que celles d'un liquide quelconque. Le solide est une juxtaposition de cristaux, dont la grosseur dépend de deux facteurs : nombre

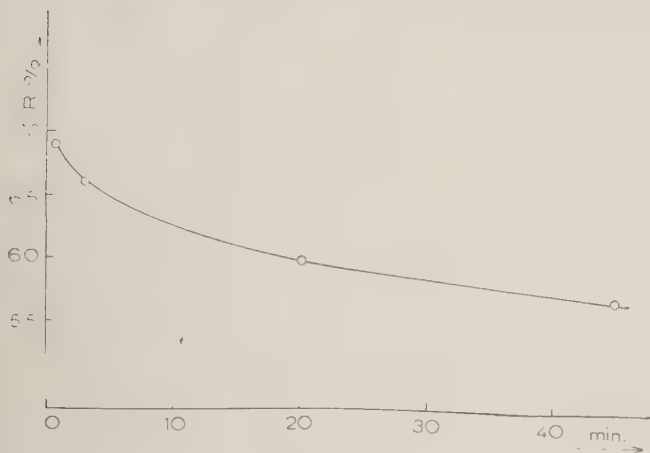


Fig. 3.

des germes et vitesse de propagation des germes. Il en résulte que la grosseur des cristaux est maximum pour un refroidissement très lent; le nombre des germes est faible, mais la croissance des cristaux rapide. Il est aussi évident qu'un refroidissement très lent a le même effet qu'un prolongement de la durée de chauffe.

Recuit.

Les expériences correspondantes n'ont porté que sur des laitiers préparés au-dessus de 1300° , soit dans un domaine de température défavorable à la solubilisation.

Contrairement au cas des laitiers préparés au-dessous de 1300° , la trempe est sans influence sur l'amélioration de ce rendement, qui reste inférieur à celui de la marche normale.

Ainsi par exemple à 1360° et pour une durée de chauffe 40 minutes, la trempe donne un rendement de $67 \text{ TiO}_2\%$, alors que pour un refroidissement normal du four, le rendement est de $69 \text{ TiO}_2\%$.

Par contre, après une cuisson à 1360° pendant le même temps (10 mn) le laitier est refroidi à 1290° puis maintenu 15 minutes à cette température, et trempé dans de l'eau froide ensuite. Le rendement de solubilisation est alors $76 \text{ TiO}_2\%$, au lieu de 67 dans les mêmes conditions, mais sans recuit.

Le recuit exerce donc un effet notable sur le rendement de solubilisation du titane, et confirme ainsi la variation, rencontrée dans l'étude sur l'influence de la température, et qui se manifeste vers 1300° .

Laitier synthétique.

Le laitier synthétique, préparé dans les mêmes conditions et attaqué par l'acide sulfurique de la même manière que le laitier résultant de l'ilménite, marque avec celui-là des différences :

1. Le rendement de solubilisation reste sensiblement fixe, il est de 54 et $56 \text{ TiO}_2\%$, au lieu de 63 et 60 pour le laitier d'ilménite et des températures respectives de préparation de 1320° et 1370° . La baisse du rendement, marquée à 1300° , est cependant plus accentuée pour le laitier synthétique; le rendement à 1280° est, dans les deux cas étudiés, de $70 \text{ TiO}_2\%$.

2. Pour une température donnée, le rendement diminue avec la durée de chauffe, mais ne révèle pas l'existence d'un maximum. Ainsi à 1200° , le rendement passe de 76 à 66 $\text{TiO}_2\%$ pour une durée de 15 à 120 minutes, au lieu de 59 à 63 $\text{TiO}_2\%$ pour le laitier d'ilménite, qui marque un maximum de 70 $\text{TiO}_2\%$ pour 55 minutes.

En résumé, cette étude établit les points suivants, quant à l'attaque des laitiers sodiques par l'acide sulfurique :

1. Le rendement de solubilisation du titane est fortement influencé par les conditions d'élaboration du laitier, bien que la teneur en titane du laitier ne se modifie pas sensiblement, lorsqu'on respecte les conditions qui permettent de réaliser le passage quantitatif du titane dans le laitier.

2. Ce rendement ne dépend pas de la température de chauffe tant qu'elle ne dépasse pas 1300° , si la durée de chauffe est suffisante (1 heure environ). Il s'abaisse notablement au delà, et continue régulièrement à diminuer quand la température s'élève pour le laitier d'ilménite, alors qu'il reste fixe pour le laitier synthétique.

3. A toute température, le rendement de solubilisation diminue avec une durée de chauffe prolongée. Pour le laitier d'ilménite, il existe une durée de chauffe optimum, correspondant à un rendement maximum, qui s'élève avec la température, corrélativement la durée de chauffe optimum diminue. Au-dessus de 1300° , deux actions contraires de la température interviennent donc. Cependant, ce maximum n'est pas révélé pour le laitier synthétique.

4. Le rendement de solubilisation s'élève pour du laitier préparé au-dessous de 1300° , puis trempé. Par contre, une trempe du laitier préparé au-dessus de 1300° diminue le rendement de solubilisation.

5. L'influence défavorable d'une température de travail supérieure à 1300° peut être corrigée par un recuit prolongé au-dessous de 1300° .

Le phénomène qui est à l'origine de la discontinuité dans le rendement de solubilisation est donc réversible.

Attaque du laitier calcique.

Les résultats intéressants obtenus pour le laitier sodique, et la complexité du phénomène observé, conduisent à rechercher dans quelle mesure le traitement thermique influe sur la solubilisation du titane dans le laitier calcique. La grande différence du domaine de température d'élaboration de ces deux laitiers pouvait donner des renseignements utiles sur l'ensemble du problème étudié.

Dans ces essais, nous étudions tout d'abord en détail le laitier obtenu à partir de l'oxyde TiO_2 , ensuite celui de l'ilménite sénégalaise. D'ailleurs, l'attaque du laitier calcique, par l'acide sulfurique, se fait d'une manière analogue dans les deux cas, que l'on utilise l'ilménite ou l'oxyde TiO_2 , pour des conditions données d'élaboration.

Le laitier obtenu à partir de l'oxyde TiO_2 , permet cependant d'élargir le domaine de travail et ainsi facilite l'interprétation du phénomène étudié.

On adopte les conditions habituelles pour l'élaboration du laitier ainsi que pour son attaque. Trois facteurs sont considérés : température, durée de chauffe, rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{TiO}_2}$.

Température.

L'oxyde TiO_2 et le carbonate de calcium sont utilisés dans le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{TiO}_2} = 0,48$. La température maximum est atteinte après 60 minutes et maintenue pendant 40 minutes; le refroidissement est fait par trempe à l'eau.

Une série de cinq expériences a été effectuée, les températures extrêmes étant : 1400° et 1600° . Elles couvrent tout l'intervalle utilisable pour la formation du laitier calcique.

Le rendement de solubilisation du titane s'élève en fonction de la température de cuisson dans tout l'intervalle, d'abord lentement, puis plus rapidement : il passe de 26 TiO_2 % à 27,5 quand la température monte de 1400 à 1500°, et croît jusqu'à 32 à 1600° (fig. 6).



Fig. 6.

La courbe a une allure continue, tout à fait différente de celle du laitier sodique.

Durée de chauffe.

Les expériences sont faites à 1500° pour une durée de chauffe de 10 à 120 min.

Le rendement de solubilisation du titane augmente d'abord avec la durée de chauffe, puis reste fixe (fig. 7). Il existe

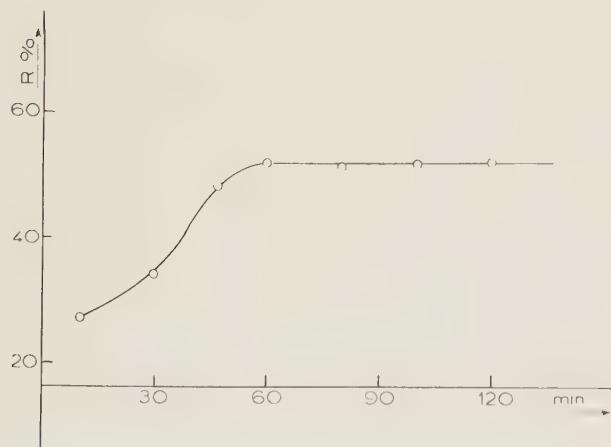


Fig. 7.

donc une limite de solubilisation du titane atteinte après une durée de chauffe minimum. Cette limite est de 52 TiO_2 % après 60 min. L'allure de la courbe est tout à fait différente de celle du laitier sodique. Le laitier calcique présente un cas plus simple ; on s'explique bien l'action favorable du titanate de calcium sur la solubilisation du titane ; ce composé étant plus réactif dans l'acide sulfurique que l'oxyde TiO_2 libre. La variation du rendement de solubilisation du titane en fonction du rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{TiO}_2}$ dans le laitier vérifie cette interprétation. En effet, les résultats obtenus (tableau II) le

confirment : le rendement augmente avec le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{TiO}_2}$, passant de 52 à 69 TiO_2 % lorsque le rapport s'élève de 0,18 à 0,35.

TABLEAU II.

$\frac{\text{CaO}}{\text{TiO}_2}$	0,18	0,24	0,30	0,35
R max.	52	60	65	69

Le laitier épuisé après cuisson dans de l'acide acétique à 50 % ne cède pas de calcium, la totalité de l'oxyde de calcium mis en œuvre s'est donc combinée avec l'oxyde TiO_2 .

En considérant que le titanate de calcium formé fait passer en solution, après l'attaque sulfurique, la totalité du titane combiné, le rendement en TiO_2 soluble sera inférieur à celui obtenu effectivement ; par ex. : 26,4 TiO_2 % au lieu de 52 pour le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{TiO}_2}$ de 0,185. Ce résultat indique qu'une

dissolution d'oxyde de titane libre intervient en proportion relativement importante, soit à raison de 36 %. On retrouve ainsi la valeur rencontrée dans l'étude de la solubilisation de l'oxyde TiO_2 en fonction de la température de cuisson (tableau I). Voici, à titre d'exemple, le bilan d'une expérience, réalisée à 1500° pour une durée de chauffe de 80 min avec un mélange de 1,87 CaO et 40 g TiO_2 :

CaO combiné : 1,85 g ; TiO_2 combiné : 2,64 g ; TiO_2 libre 7,36 g, dont 36 % de TiO_2 soluble : 2,60 g.

TiO_2 total soluble : 2,64 + 2,60 = 5,24.

Rendement calculé : 52,4 %.

Rendement expérimental : 52,0 %.

La courbe du rendement de solubilisation du titane dans le laitier en fonction du temps de chauffe correspond donc à la somme des vitesses de la formation du titanate et de la réduction de l'oxyde de titane libre.

Nous y reviendrons à propos des examens aux rayons X.

Une étude pour les laitiers obtenus à partir d'ilménites a donné des courbes analogues : le rendement augmente encore avec la durée de chauffe, mais la limite est atteinte plus rapidement. Cette limite est du même ordre de grandeur pour les deux cas et elle augmente proportionnellement avec le rapport CaO/TiO_2 .

En résumé, l'attaque du laitier calcique par l'acide sulfurique établit ceci :

Le rendement de solubilisation du titane est influencé par les conditions d'élaboration du laitier et présente un cas simple à expliquer ; la solubilisation du titane dépend de l'état dans lequel il se trouve dans le laitier : combiné comme titanate soluble, ou comme oxyde TiO_2 très peu soluble. La solubilisation de ce dernier s'accroît avec le degré de réduction.

CHAPITRE III

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES LAITIERS

Généralités.

Connaissant les constituants simples des laitiers, l'analyse radiocristallographique permet de préciser la nature chimique des composés et d'expliquer certaines particularités rencontrées au cours de ce travail.

Cette analyse est basée sur l'identification des diagrammes.

Il suffit de rechercher successivement dans le spectre expérimental, les raies des corps, dont on suppose la formation. Dans le cas d'un mélange, les diagrammes caractéristiques de chacun des corps purs se conservent. La présence de raies nouvelles, si faibles soient-elles, révèlent la présence d'un corps nouveau.

Les diagrammes sont effectués avec le montage SEEMAN-BOHLIN par transmission avec monochromateur GUINIER (lame plane courbée) sur tube BEAUDOUIN avec anticathode de cuivre. Le grand nombre de raies très voisines des diagrammes des laitiers, nous a fait préféré ce montage à celui de DEBYE-SCHERRER. Les raies sont ainsi plus écartées, plus fines et de plus le rayonnement $\text{CuK}\beta$ est éliminé.

L'étalonnage de la chambre était fait en prenant comme étalon le chlorure de sodium, cube à faces centrées, dont $a = 3,628$.

Connaissant la distance entre deux raies symétriques dans le diagramme expérimental, on a l'angle de Bragg : $\theta = \frac{1}{2} \angle K$; d'où la distance réticulaire (d).

travail. Ce corps est le principal constituant des laitiers, et son identification est importante, même à faible teneur. En effet, nous avons vu son influence sur la solubilisation du titane dans les laitiers, suivant qu'il existe libre ou combiné, ou qu'il est plus ou moins réduit. Il était logique, après les résultats d'attaque sulfurique des laitiers et d'oxyde de titane, de donner une telle interprétation, sans pouvoir cependant la confirmer définitivement. L'analyse radiocristallographique est souvent, dans ce cas, la plus concluante, parce qu'elle est la plus directe pour déterminer les constituants.

L'analyse est faite sur des échantillons, obtenus par traitement thermique de l'oxyde TiO_2 dans l'atmosphère réductrice du four à des températures différentes comprises entre 1200° et 1600° .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau III. Les diagrammes correspondants les plus caractéristiques sont présentés sur la planche n° 4.

Il est intéressant d'interpréter ces diagrammes en fonction

TABLEAU III.

TiO_2 rutile		1200°		1280°		1360°		1400°		1500°		1600°	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
						4,28 4,02 3,86 3,69 3,52 3,34	tf tf tf tf tf TF	4,28 4,02	m tf	4,91 4,26	f m	4,27	m
3,24	F	3,34 3,23 3,17	tf AF tf	3,35 3,23 3,17	m AF m	3,25 3,16	tf m	3,34	TF	3,52 3,31 3,12	TF f m	3,52 3,32 3,13	TF f m
						2,96 2,89 2,79 2,72	f f f f	3,07 3,0	m m				
						2,62 2,52 2,48	f F F	2,89 2,79	AF m	2,66 2,60	f f	2,70 2,63 2,60	tf f f
2,49	F	2,48	F	2,48	tf	2,48	F	2,62 2,50 2,47	f AF AF	2,46 2,33	tf m	2,46 2,34	tf f
2,31 2,26 2,19	tf tf m	2,19	m	2,19	m	2,19	m	2,20	AF				
						2,15	f	2,15	f	2,18	F	2,18	F
2,03 2,01 1,877 1,779	tf tf tf tf							1,92	tf	2,09	F	2,09	F
				1,70	AF	1,74 1,71	tf F			1,897	F	1,897	F
1,682	TF	1,68 1,63	TF f	1,68 1,63	TF m	1,676 1,63	F m	1,67 1,64	AF f	1,69 1,65	m m	1,71 1,69 1,65	tf m m
								1,575 1,546 1,488	f f f				

Int. relative : TF = très fort, AF = assez fort, F = fort, m = moyen, f = faible, tf = très faible.

Résultat.

Oxyde de titane.

L'analyse des diagrammes de l'oxyde de titane en fonction des conditions d'élaboration, était le premier objet de ce

du degré d'oxydation du titane, suivant la température (tableau IV).

Il résulte des diagrammes :

1. — La phase du rutile se manifeste d'une façon très nette jusqu'à $\text{TiO}_{1,87}$, correspondant à 1300° .

TABLEAU IV.

Température	1 000°	1 200°	1 300°	1 360°	1 400°	1 470°	1 500°	1 530°	1 600°
r. at. $\frac{\text{O}}{\text{Ti}}$	1,94	1,90	1,87	1,76	1,71	1,68			1,62
R X	phase rutile	phase riche : rutile, faible apparition de quelques raies nouvelles.		diagramme flou, ressemble peu au rutile, beaucoup de raies supplémentaires.		diagramme net, raies caractéristiques d'une nouvelle phase riche.			

A partir de $\text{TiO}_{1,9}$ apparaissent des nouvelles raies très rares et faibles.

2. — De $\text{TiO}_{1,85}$ jusqu'à $\text{TiO}_{1,71}$, les diagrammes, d'abord très flous, deviennent nets pour le dernier. De nombreuses raies nouvelles apparaissent, d'une façon continue. Les diagrammes ont une certaine ressemblance avec celui du rutile, mais des raies nouvelles apparaissent, d'autres disparaissent ou changent d'intensité relative. Il semble cependant que deux phases sont en présence.

3. — A partir de 1460°, jusqu'à 1600°, le diagramme devient plus simple et net, avec un ensemble de raies caractéristiques d'une phase qui diffère du rutile et des oxydes inférieurs, dont les diagrammes sont connus TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO . Il est remarquable que ce diagramme se répète dans le domaine des températures pour lesquelles le rapport atomique $\frac{\text{O}}{\text{Ti}}$ est constant : 1,68, correspondant à Ti_3O_5 . Rappelons que la solubilisation dans l'acide sulfurique d'oxyde de titane pour lesquels le même rapport prend cette valeur est relativement plus forte que celle du rutile.

L'existence de l'oxyde Ti_3O_5 semble donc se confirmer ; nous n'avons pas fait une étude plus détaillée de ce corps, ce problème sortant du domaine de notre travail. Avant nous, différents auteurs ont fait intervenir un oxyde de cette formule, mais jusqu'à présent son réseau n'est pas connu. P. EHRLICH (2) signale notamment l'existence d'une phase β comprise entre $\text{TiO}_{1,8}$ et $\text{TiO}_{1,65}$. D'après l'auteur, la phase α passe d'une façon continue en β , qu'il considère comme pouvant être une phase déformée du rutile.

Laitier calcique.

L'étude est faite sur les laitiers obtenus à 1500° à partir du TiO_2 et d'ilménite, en fonction de la durée de chauffe et du rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{TiO}_2}$.

L'analyse cristallographique des laitiers calciques confirme complètement les résultats obtenus par l'attaque sulfurique, ainsi que son interprétation (tableau V, planche 4).

1. — Dans tous les cas étudiés, la phase principale et la seule stable est le titanate de calcium : TiO_2CaO . Tous les diagrammes la décèlent nettement ; les intensités relatives des raies correspondantes croissent avec le rapport massique CaO/TiO_2 du laitier. Pour toute autre valeur du rapport CaO/TiO_2 dans l'intervalle considéré à 1500° et d'une durée de chauffe 15 min, on ne retrouve pas de CaO libre.

2. — L'oxyde de titane libre, au contraire, subit une variation très marquée, au cours de l'élaboration en fonction de la durée de chauffe, surtout dans le cas du laitier synthétique. Voici les indications déduites des diagrammes : les raies caractéristiques correspondantes à $\text{TiO}_{1,76}$ se retrouvent pour une durée de chauffe 10 min. Pour 80 min, on retrouve les raies caractéristiques de $\text{TiO}_{1,68}$ qui correspondent à Ti_3O_5 . Il est remarquable que ces raies se retrouvent, quel que soit le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{TiO}_2}$ (entre 0,18 et 0,30),

et pour les différentes durées de chauffe correspondant à la limite du rendement de solubilisation du titane par attaque des laitiers.

$\text{TiO}_{1,68}$ est donc bien une limite de réduction dans certaines conditions ; cette limite est relativement stable, aussi bien seul qu'en mélange dans le laitier.

L'analyse des diagrammes permet ainsi une explication facile de la variation du rendement de solubilisation du titane en fonction de la durée de chauffe : la vitesse de formation du titanate de calcium est beaucoup plus rapide que celle de réduction de l'oxyde TiO_2 libre ; ainsi pratiquement, la courbe de variation du rendement de solubilisation, correspond à la vitesse de réduction de l'oxyde TiO_2 .

Cette variation est moins accentuée pour les laitiers obtenus à partir d'ilménite ; en effet, la réduction de l'oxyde TiO_2 est, dans ce cas, plus rapide et ainsi la limite de solubilisation du titane est atteinte en un temps plus court.

En résumé, le laitier calcique, résultant de la fusion réductrice d'ilménite dans des conditions optima d'élaboration, est constitué principalement par le titanate de calcium, TiO_2CaO et l'oxyde de titane libre, dont le degré d'oxydation correspond à $\text{TiO}_{1,68}$, soit Ti_3O_5 .

TABLEAU V.

TiO_2 . CaO	Mélange : $\text{CaO}/\text{TiO}_2 = 0,20$		Laitier d'ilm. Sénég. 15 min.
	10 min.	90 min.	
		4,92 <i>tf</i> 4,26 <i>f</i>	4,92 <i>f</i>
3,82 <i>f</i>	3,82 <i>f</i>	3,82 <i>f</i> 3,52 <i>F</i>	3,82 <i>tf</i> 3,52 <i>AF</i>
3,39 <i>tf</i>		3,40 <i>tf</i>	3,39 <i>tf</i>
3,31 <i>f</i>	3,34 <i>m</i> 3,24 <i>tf</i>	3,31 <i>tf</i> 3,12 <i>f</i>	3,31 <i>tf</i> 3,04 <i>f</i>
	2,98 <i>f</i> 2,97 <i>f</i> 2,89 <i>f</i>		2,97 <i>tf</i> 2,89 <i>f</i> 2,83 <i>f</i> 2,75 <i>m</i>
2,69 <i>TF</i>	2,69 <i>F</i> 2,47 <i>tf</i>	2,69 <i>F</i> 2,60 <i>tf</i> 2,46 <i>tf</i>	2,69 <i>F</i> 2,62 <i>tf</i> 2,46 <i>tf</i> 2,41 <i>f</i>
2,29 <i>f</i> 2,19 <i>f</i>	2,29 <i>tf</i> 2,19 <i>f</i> 2,15 <i>tf</i>	2,29 <i>tf</i> 2,29 <i>tf</i> 2,18 <i>AF</i>	2,29 <i>tf</i> 2,19 <i>f</i> 2,13 <i>f</i>
1,90 <i>F</i> 1,86 <i>f</i>	1,90 <i>m</i>	2,09 <i>AF</i> 1,90 <i>m</i> 1,897 <i>m</i>	2,09 <i>tf</i> 1,90 <i>m</i> 1,88 <i>f</i> 1,85 <i>f</i> 1,80 <i>f</i> 1,76 <i>f</i> 1,70 <i>tf</i>
1,71 <i>f</i>	1,70 <i>f</i> 1,68 <i>f</i>	1,69 <i>f</i>	
1,68 <i>f</i> 1,56 <i>m</i>	1,56 <i>f</i>	1,65 <i>f</i> 1,56 <i>f</i>	1,65 <i>tf</i> 1,56 <i>f</i>

Laitier sodique.

Le laitier sodique présente un cas très complexe. Les diagrammes de rayons X du laitier en fonction des conditions d'élaboration (pl. n° 2) sont différents, suivant que le laitier est élaboré au-dessous de 1300° ou au-dessus.

Pour une température donnée, l'aspect change suivant la durée de chauffe : très marqué surtout jusqu'à l'optimum de solubilisation du titane par l'attaque sulfurique. Au delà, le diagramme est le même ; seulement, l'intensité de certaines raies varie avec la durée.

Le laitier recuit au-dessous de 1300° a le même diagramme que celui élaboré directement à cette température.

L'aspect du diagramme d'un laitier trempé diffère beaucoup de celui dont le refroidissement est lent. Pour ce dernier, le diagramme ressemble beaucoup à celui d'une durée de chauffe trop prolongée. Le laitier trempé a un aspect très net avec, relativement, peu de raies.

Les diagrammes de rayons X manifestent un changement profond dans la nature des laitiers, suivant les conditions d'élaboration, et confirment ainsi les résultats d'attaque sulfurique. Il était cependant difficile d'identifier les constituants caractéristiques par comparaison à des composés dont les diagrammes sont connus.

Nous n'avons retrouvé dans aucun cas, ni l'oxyde TiO_2 libre, ni le titanate de sodium : $3\text{TiO}_2, \text{Na}_2\text{O}$. Nous pensons que plusieurs phases sont en présence, dont une est relativement stable ; en effet, certaines raies caractéristiques apparaissent dans tous les diagrammes étudiés, les autres raies disparaissent complètement ou changent d'intensité.

Nous l'attribuons à une formation de titanates complexes, avec utilisation des impuretés du minerai, dont un est plus soluble que les autres. Cette influence des impuretés n'a pas joué dans le cas du laitier calcique.

Conclusion.

L'étude de l'attaque sulfurique de l'oxyde de titane et des laitiers, suivant les conditions d'élaboration, ainsi que

l'examen aux rayons X, conduisent à trois conclusions nettes :

1. L'oxyde TiO_2 peut atteindre une limite de réduction correspondante à $\text{TiO}_{1,67}$, sans affecter pratiquement la séparation. La solubilisation de l'oxyde TiO_2 s'accroît avec le degré de réduction.

2. Le laitier sodique est composé de titanates mixtes, avec utilisation des impuretés du minerai, par réaction, pensons-nous, avec le titanate de sodium : $3\text{TiO}_2, \text{Na}_2\text{O}$. La solubilisation maximum du titane du laitier sodique révèle des conditions optima limitées d'élaboration, mais compatibles avec celles de sa formation. Elles permettent ainsi d'atteindre un rendement élevé (80 %).

3. Le laitier calcique est formé d'un titanate de calcium : TiO_2, CaO , peu réactif, et d'oxydes de titane inférieurs qui représentent ensemble un rapport $\frac{\text{O}}{\text{Ti}}$ voisin de 1,67. Le

rendement de solubilisation du titane croît avec les conditions de la formation du titanate et avec le degré de réduction de l'oxyde libre. Les conditions sont cependant très limitées par rapport à celles de formation du laitier, d'où résulte un rendement de solubilisation du titane relativement bas (50 %).

Au total, l'étude de la fusion réductrice et alcaline de l'ilménite fait apparaître une possibilité de formation d'un laitier riche en titane et très pauvre en fer, ainsi que son utilisation pour solubiliser le titane comme sulfate IV.

Parmi les trois fondants étudiés, carbonate de baryum, calcium, et sodium, le dernier présente un avantage très marqué pour trois raisons qui s'ajoutent : la température de formation du laitier est la plus basse (1200°), et l'intervalle de température utilisable est le plus étendu (1200-1380°) ; le rendement de solubilisation du titane est le plus élevé (80 %).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E. JUNKER, *Z. f. Ann. u. Allg. Ch.*, 1936, **228**, 97.
- (2) P. EHRLICH, *Z. Electr.*, 1939, **45**, 362-70.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les isotopes stables et radioactifs.

Leurs applications à la métallurgie.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 juin 1951,

Le Doyen de la Faculté des Sciences.

A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, 9, RUE FULBERT A CHARTRES (EURE-ET-LOIR - FRANCE (1952).
